
3 3433 06274195 8

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXXIV.

A LEIPZIG,
CHEZ MICHELSEN.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL,
SAVARY, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

TOME SOIXANTE-QUATORZIÈME.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES,
SUCCESSEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1840.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME MÉMOIRE

SUR LES TYPES CHIMIQUES;

PAR

MM. J. DUMAS ET E. PÉLIGOT.

L'un de nous, il y a dix ans maintenant, dans un Mémoire sur les éthers composés, publié conjointement avec P. Boullay, s'est trouvé dans le cas d'émettre sur la nature du sucre de cannes une opinion qui a fixé l'attention des chimistes.

La composition du sucre de cannes est telle, en effet, qu'on peut la représenter par de l'acide carbonique et de l'éther sulfurique, tout comme celle de l'éther acétique, par exemple, se représente par de l'acide acétique et de l'éther sulfurique. Or on sait que l'éther acétique traité par les alcalis donne de l'acide acétique et de l'alcool en s'emparant d'un atome d'eau. Tout portait à croire qu'il en était de même du sucre, et que ce corps, en s'emparant d'un atome d'eau, fournissait l'acide carbonique et l'alcool, qui prennent naissance dans la fermentation.

Quand cette opinion fut émise pour le première fois, la constitution des éthers neutres était seule connue; celle des acides composés que l'alcool engendre était ignorée à l'état libre.

On sait maintenant que ces acides composés sont des éthers où un atome de la base est remplacé par un atome d'eau, comme on le voit dans l'exemple suivant :

$C^4O^8, C^8H^{10}O$, éther oxalique,
$C^4O^8, C^8H^{10}O + C^4O^8, H^2O$, acide oxalovinique.

Or le sucre de cannes, d'après son analyse, ne se rapportait pas à $C^2O^2, C^8H^{10}O$, éther carbonique,
mais bien à $C^2O^2, C^8H^{10}O + C^2O^2$, éther bicarbonique.

D'où il suit que la comparaison entre le sucre de cannes et les éthers n'était pas entièrement exacte. Pour en faire un éther neutre, il faudrait lui ôter un atome d'acide; pour en faire un éther acide, il faudrait lui ajouter un atome d'eau. On retomberait ainsi dans la formule $C^2O^2, C^8H^{10}O + C^2O^2, H^2O$, qui représente en somme $C^{12}H^{12}O^6$, c'est-à-dire la formule du sucre de raisin et non plus celle du sucre de cannes.

Ces remarques, faciles à faire aujourd'hui, n'ont pourtant été présentées par aucun des chimistes qui ont traité cette question depuis dix ans.

Elles expliquent comment la découverte de l'éther carbonique par M. Ettling, comment celle de l'acide carbovinique, qui fait l'objet de ce Mémoire, ont fait connaître des corps qui ne présentent en rien les propriétés du sucre de cannes ni celles d'aucune espèce de sucre.

Acide carbométhylique. — On peut se procurer très facilement la combinaison d'acide carbonique, d'éther méthylique et de baryte; sa préparation repose sur une

propriété remarquable de l'esprit de bois absolu, qui dissout, comme on sait, la baryte anhydre avec la plus grande facilité et en abondance. La dissolution de baryte dans l'esprit de bois absolu étant soumise à l'action de l'acide carbonique sec, donne immédiatement naissance à un précipité blanc un peu nacré qui, lavé avec de l'esprit de bois, consiste tout entier en carbométhylate de baryte pur.

Ce sel est insoluble dans l'esprit de bois et dans l'alcool.

Il se dissout, au contraire, très bien dans l'eau froide; mais la liqueur abandonnée à elle-même se trouble bientôt, peu à peu, laisse précipiter une quantité considérable de carbonate de baryte et laisse dégager la moitié de son acide carbonique. La liqueur se boursoufle, écume, et, au bout de quelques heures, le carbométhylate de baryte a disparu. Il ne reste absolument que de l'eau et du carbonate de baryte; l'acide carbonique s'est dégagé en entier.

On favorise singulièrement cette réaction par une élévation même peu considérable de température. Dans l'eau bouillante, la décomposition est instantanée.

Soumis à l'action du feu, le carbométhylate de baryte se décompose rapidement. Il donne des gaz inflammables, un liquide éthéré peu abondant, beaucoup d'acide carbonique et de carbonate de baryte.

Nous reviendrons plus tard sur l'action que les acides exercent sur lui.

Voici les détails de l'analyse de ce sel remarquable :

I. 0,880 de matière ont laissé 0,600 de carbonate de baryte par une simple calcination;

II. 0,767 *id.* ont fourni 0,615 de sulfate de baryte correspondant à 0,520 de carbonate;

III. 1,500 *id.* ont produit 0,678 d'acide carbonique et

0,298 d'eau. On a eu soin d'arrêter l'expérience dès que la totalité du tube a été portée à l'incandescence. Cette analyse a du reste été très facile, la matière s'étant décomposée et brûlée avec une netteté parfaite.

On a donc obtenu en résumé :

Carbone................	12,5	
Hydrogène..............	2,2	
Oxigène................	17,1	
Carbonate de baryte.......	68,2	...67,8
	100,0	

Le carbo-méthylate de baryte serait formé, d'après le calcul, des éléments suivants :

C^6................	229,56	12,7
H^6................	37,50	2,0
O^3................	300,00	16,6
C^2O^2,BaO.........	1232,26	68,7
	1799,32	100,0

Cette formule représente $C^4H^6O,C^2O^2 + BaO,C^2O^2$.

Qui ne serait frappé de la simplicité des réactions qui donnent naissance à ce sel ou qui se manifestent quand il se décompose ? Sous l'influence de l'acide carbonique, tout l'esprit de bois perd un atome d'eau ; sous l'influence de l'eau, le carbo-méthylate de baryte le reprend et régénère l'esprit de bois.

Ces réactions, qui semblaient l'apanage des acides les plus énergiques, nous les voyons donc prendre naissance sous l'influence du plus faible des acides, l'acide carbonique, dès qu'on lui offre à la fois la base minérale et les éléments de la base organique avec lesquels il peut cons-

tituer le sel double qui tend toujours à se former dans ce genre de réaction.

Acide carbovinique. — Nous étant procuré si facilement le carbo-méthylate de baryte, nous avons pensé qu'il ne nous serait pas impossible d'obtenir également quelque carbovinate, et, après divers tâtonnements, nous avons fixé toute notre attention sur la préparation du carbovinate de potasse.

Rien de plus facile que de former ce sel; mais sa purification nous a fait perdre tant de matière et de temps, que nous avons été plus d'une fois sur le point d'abandonner cette recherche.

Voici le procédé qui nous a réussi.

On dissout dans l'alcool absolu de la potasse portée à la chaleur rouge et ne renfermant que son atome d'eau essentiel. La liqueur est soumise à l'action du gaz carbonique bien sec, en ayant soin d'éviter l'élévation de température, qui ne manque pas de s'établir. Il se forme un dépôt cristallin, abondant. En ajoutant de l'éther sulfurique anhydre de temps en temps, son évaporation abaisse la température, et corrige ainsi l'inconvénient qui résulterait de l'élévation de température occasionnée par l'union de l'acide carbonique à la potasse ou aux éléments de l'alcool.

Quand le produit cristallisé est assez abondant, on cherche à le purifier. Ce produit consiste en carbonate de potasse, bicarbonate de potasse et carbovinate de potasse. En y ajoutant son volume d'éther et filtrant la liqueur, celle-ci entraîne la potasse libre et laisse ces trois sels sur le filtre. On délaie le produit cristallisé dans l'alcool absolu, on filtre de nouveau et on ajoute de l'éther à la liqueur filtrée. L'alcool dissout le carbovinate de potasse, et l'éther le précipite pur. En filtrant de nouveau et séchant rapi-

dement, on a le carbovinate de potasse en lames nacrées, d'un grand éclat.

Ce sel est blanc, nacré; il brûle avec flamme sur la feuille de platine et laisse un résidu charbonneux. Dès le contact de l'eau, il se transforme en alcool et bicarbonate de potasse. Ce cnangement s'effectue même, quoique moins vite, dans l'alcool aqueux.

A la distillation il donne du gaz inflammable, un peu de liquide éthéré, enfin un résidu de carbonate de potasse mêlé de charbon.

Voici l'analyse de ce sel:

I. 0,523 de ce sel ont laissé par la calcination 0,302 de carbonate de potasse;

II. 0,603 d'un nouveau produit ont fourni 0,350 de chlorure de potassium;

III. 0,680 d'un autre ont fourni 0,390 de chlorure de potassium;

IV. 0,702 du même ont produit 0,592 d'acide carbonique et 0,248 d'eau;

V. 0,777 d'un nouveau sel ont produit 0,657 acide carbonique et 0,274 eau.

En résumant ces expériences, on trouve les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	»	»	»	23,33	23,40
Hydrogène...	»	»	»	3,92	4,04
Carb. de pot.	53,5	53,8	53,1	53,47	53,47
Oxigène.....	»	»	»	19,28	19,09
Carbovinate de potasse..........				100,00	100,00

Dans les analyses élémentaires de ce sel, la potasse est demeurée tout entière à l'état de carbonate neutre. Rien de plus facile à obtenir quand on peut, comme c'est ici

le cas, mettre fin à l'analyse, dès que le tube est rouge partout. Le dégagement de gaz qui cesse brusquement montre aisément l'instant où le carbonate d'éther est entièrement brûlé, et où le carbonate de potasse commencerait à éprouver à son tour quelque réaction de la part de l'oxide de cuivre.

Voici du reste les résultats indiqués par le calcul pour le carbovinate de potasse:

C^{10}..............	382,60	23,76
H^{10}.............	62,50	3,88
O^{3}..............	300,00	18,63
$KO, C^{2}O^{2}$.......	865,24	53,73
	1610,34	100,00

Il est évident que cette formule s'accorde avec les analyses précédentes de la manière la plus exacte. Ainsi le carbovinate de potasse renferme, comme on pouvait le prévoir, $C^{8}H^{10}O, C^{2}O^{2} + KO, C^{2}O^{2}$, c'est-à-dire un carbonate double de potasse et d'éther.

Convaincus que la chaleur développée au moment de la réaction de l'acide carbonique sur la potasse était la principale cause de la destruction du carbovinate et de sa conversion en bicarbonate, nous avons été conduits à remplacer l'acide carbonique gazeux par l'acide carbonique solide.

En projetant de petites masses d'acide carbonique solide dans une solution alcoolique de potasse, nous avons obtenu en effet du carbovinate de potasse, mais pas beaucoup plus qu'au moyen de l'acide carbonique gazeux. L'avantage était si faible, qu'il était loin de compenser les embarras de ce procédé.

Il n'est pourtant pas douteux qu'un tour de main que

nous n'avons pas su découvrir permettra quelque jour de produire le carbovinate de potasse en abondance, car la formation de ce sel est évidemment très facile; c'est sa destruction seule qu'il importe de prévenir.

Le carbovinate de potasse est-il dissous dans l'alcool non absolu, il se décompose, en effet, plus ou moins vite, et se convertit en bicarbonate de potasse avec un atome d'eau. Rien de plus désagréable que cette propriété, car à chaque préparation de ce sel, elle oblige à recourir à l'analyse pour en reconnaître la pureté. En effet, le bicarbonate se dépose en lames nacrées comme le carbovinate, et se confond aisément avec lui. Toutefois, quand les deux sels sont purs, on reconnaît le bicarbonate, en ce que la chaleur n'en dégage rien d'inflammable, et en ce que ses lamelles sont plus rigides que celles du carbovinate.

La composition de ce bicarbonate nacré nous a paru digne d'être constatée. 0,732 du sel ont laissé par la calcination 0,506 de carbonate de potasse, c'est-à-dire 69,1 pour 100. On aurait par le calcul :

KO, C^2O^2	865,24	69,0
H^2O, C^2O^2	389,02	31,0
	1254,26	100,0

Ainsi, dans la conversion du carbovinate en bicarbonate, il y a, comme dans toutes les réactions analogues, deux atomes d'eau qui interviennent, l'un pour changer l'éther en alcool, l'autre pour convertir l'acide carbonique en un sel d'eau. Le phénomène est absolument semblable à celui qui se produirait par la décomposition du sulfovinate de potasse au moyen de l'eau. Il se produirait en effet, dans ce cas, de l'alcool et du sulfate d'eau, par

la fixation de deux atomes d'eau. Qu'on prenne en effet,

$$(C^4H^{10}O, C^2O^2+KO, C^2O^2)+H^4O^2=C^4H^{12}KO, C^2O^2O^2+(H^2O, C^2O+KO, C^2O^2)$$

ou bien

$$(C^4H^{10}O, SO^2+KO, SO^2)+H^4O^2=C^4H^{12}KO, SO^2O^2+(H^2O, SO^2+KO, SO^2)$$

il est évident que la réaction sera absolument la même dans les deux circonstances.

Acide sulfocarbométhylique. — Parvenus à ce terme de notre travail, il nous a paru convenable de rechercher jusqu'à quel point les nouveaux sels que nous venions de faire connaître se rattachaient par leur constitution à ces combinaisons du sulfure de carbone si remarquables, découvertes par M. Zeise. En conséquence, nous avons préparé et étudié quelques composés produits par l'action du sulfure de carbone sur les dissolutions alcalines d'esprit de bois.

Quand on met en effet du sulfure de carbone dans une dissolution de potasse dans l'esprit de bois, il se forme du sulfocarbométhylate de potasse très pur, qui cristallise en fibres soyeuses, et dont voici l'analyse :

I. 1,388 de sulfocarbométhylate de potasse ont produit 0,689 de chlorure de potassium;

II. 1,000 du même sel ont donné 0,214 d'eau et 0,598 d'acide carbonique.

Ces résultats représentent en centièmes :

Carbone......	16,54
Hydrogène....	2,37
Potasse.......	31,42

Ils s'accordent évidemment avec ceux qu'indique la formule du sulfocarbométhylate de potasse. En effet, on

aurait, d'après celle-ci :

C^8	306,08	16,65
H^6	37,50	2,04
O..........	100,00	5,45
S^4	804,64	43,77
KO	589,90	32,09
	1838,12	100,00

L'accord de ces nombres rendait toute autre détermination parfaitement inutile, et la formule du sulfocarbométhylate de potasse demeure fixée de la manière suivante:

$$C^4H^6O, S^2O^2 + KO, S^2O^2.$$

Voici quelques analyses du sel de plomb correspondant; elles suffisent pour confirmer la formule de ces composés.

I. 0,780 sulfocarbométhylate de plomb ont donné 0,565 de sulfate de plomb;

II. 0,607 d'un autre produit ont fourni 0,440 de sulfate de plomb;

III. 0,935 de ce dernier sel ont donné 0,369 d'acide carbonique et 0,127 d'eau.

Ces résultats donnent pour la composition du sel :

Carbone	10,92	
Hydrogène	1,50	
Oxide de plomb.......	53,32	53,29

En calculant la composition de ce sel, on aurait trouvé

C^8..........	306,08	11,58
H^6..........	37,50	1,42
O...........	100,00	3,78
S^4	804,64	30,44
PbO	1394,50	52,78
	2642,72	100,00

Conformément à la formule de ce sel,

$$C^4H^6O, C^2S^2 + PbO, C^2S^2.$$

En résumé, l'acide carbonique donne en présence de l'esprit de bois ou de l'alcool avec les bases énergiques et solubles dans ces véhicules de l'acide carbométhylique ou carbovinique entièrement comparables aux acides analogues formés par le sulfure de carbone avec les éléments de l'alcool ou de l'esprit de bois.

L'acide carbovinique ne peut plus être confondu avec le sucre de cannes; c'est un corps évidemment tout différent. Outre que ces deux corps sont séparés par leur nature propre, l'acide carbovinique et le sucre doivent l'être encore par leur formule, comme on l'a vu plus haut. Enfin, ils doivent l'être aussi et ils le sont en effet par leur poids atomique, circonstance qui toutefois n'avait pu jusqu'à présent être prise en grande considération, le poids atomique du sucre pouvant à la rigueur être représenté de diverses manières.

Il est bien connu maintenant qu'on peut représenter les éthers composés neutres formés par des oxacides comme autant de dérivations de l'alcool, et que pour le cas de l'éther carbonique, par exemple, on a

$$C^8H^{10}O, H^2O, \text{ alcool},$$
$$C^8H^{10}O, C^2O, \text{ éther carbonique.}$$
$$O$$

Nous ne nous arrêterons donc pas à exposer en détail une opinion qui a pris place dans la science.

Mais il n'est pas tout-à-fait aussi facile de prévoir les relations singulières qui s'établissent entre les composés que l'on vient de décrire et des corps qui au premier abord

en paraissent fort éloignés. Cependant, lorsqu'on se rappelle que l'esprit de bois correspond aux combinaisons formiques et que l'alcool engendre ces mêmes combinaisons en se dédoublant, on est autorisé à prévoir que les composés de l'esprit de bois pourront à leur tour, en se compliquant, retourner vers la série de l'alcool. Si de ce principe abstrait, on en vient à l'application, on découvre des relations intéressantes, susceptibles d'être souvent utilisées et qui, dès à présent, peuvent être soumises à une vérification expérimentale au moins sous quelques rapports.

Voici le tableau des principales combinaisons qui établissent le lien entre les quatre séries alcoolique, acétique, formique, carbonique :

C^4H^8,	C^4H^8	8 vol. gaz des marais ;
C^4H^8,	$\left.\begin{matrix}C^4H^6\\O\end{matrix}\right\}$	4 vol. gaz des marais et 2 vol. éther méthylique ;
C^4H^8,	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\O^2\end{matrix}\right\}$	4 vol. alcool ;
C^4H^8,	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\S^2\end{matrix}\right\}$	4 vol. mercaptan ;
C^4H^8,	$\left.\begin{matrix}C^4H^2\\O^3\end{matrix}\right\}$	composé correspondant à l'ammonialdéhyde ;
C^4H^8,	$\left.\begin{matrix}C^4H^2\\O^2\\Ad\end{matrix}\right\}$	ammonialdéhyde ;
C^4H^6	C^4O^4,	acide acétique hydraté ;
$\left.\begin{matrix}C^4H^2\\Ch^6\end{matrix}\right\}$	C^4O^4,	acide chloracétique ;
$\left.\begin{matrix}C^4H^6\\O\end{matrix}\right\}$	C^4O^4,	acide carbométhylique ;
$\left.\begin{matrix}C^4H^6\\O\end{matrix}\right\}$	C^4S^4,	acide sulfocarbométhylique ;

$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\O^2\end{matrix}\right\}$ C^4O^4, 1 aldéhyde formique et acide carbonique;

$\left.\begin{matrix}C^4H^2\\O^3\end{matrix}\right\}$ C^4O^4, 2 vol. acide formique et 4 acide carbon.;

C^4O^4 C^4O^4, 8 vol. acide carbonique.

L'acide carbométhylique appartient donc au même type que l'alcool, l'acide acétique, l'acide chloracétique. Sa facile production donne l'espoir de produire un jour ces deux derniers acides par la réunion directe de l'acide carbonique au chloroforme ou au gaz des marais. Ce sont des recherches qui méritent l'attention des chimistes, et dont le résultat décidera si les rapprochements que l'on tente ici sont fondés.

Quant à la contraction qu'éprouverait le gaz des marais en recevant de l'oxigène pour former l'alcool, et à l'expansion nouvelle qui apparaîtrait lors du remplacement total de l'hydrogène par le passage à l'état d'acide carbonique, c'est une question qui sera examinée ailleurs.

OBSERVATIONS

Sur la nouvelle méthode thermographique de M. Herschel, et sur son application au spectre solaire (1);

PAR M. MELLONI.

—

L'Académie a reçu, dans sa dernière séance, un Mémoire de M. Herschel, extrait des *Transactions philosophiques* de cette année, et intitulé : « On the chemical » action of the rays of the solar spectrum; on preparation of silver and other substances both metallic and » non metallic, and on some photographic processes (2). »

Les notes I et III, placées à la fin de ce Mémoire, contiennent la description du procédé suivant, pour rendre visible le spectre calorifique, au moyen d'une espèce de tracé thermographique.

M. Herschel prend une feuille de papier très mince; il la noircit d'un côté en la faisant passer à plusieurs reprises sur une flamme fumante; et après l'avoir tendue sur un châssis, il la mouille du côté blanc avec de l'alcool rectifié, et il expose ce même côté à l'action du spectre solaire : les points de la surface mouillée où frappent les rayons calorifiques sèchent avant les autres, et indiquent ainsi transitoirement les températures corres-

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 27 juillet 1840.

(2) *Philosophical Transactions* for 1840, I[st] part.

pondantes par l'apparition de taches plus ou moins claires.

En appliquant ce procédé à des spectres produits par une combinaison de prismes et de lentilles qui donnait une grande vivacité aux rayons incidents sur le papier, il a obtenu des faits qui me semblent fournir une nouvelle preuve de la théorie que j'ai adoptée sur la diathermansie du verre. Avant d'entrer en aucun développement à cet égard, je me permettrai quelques observations critiques sur la méthode de mesure employée par M. Herschel; j'espère que l'illustre astronome voudra bien me les pardonner, car elles sont dictées par le plus pur amour de la science.

1°. Comment peut-on admettre que les différents rayons du spectre sont tous également absorbés par la surface blanchâtre du papier mouillé? n'est-il pas probable, au contraire, que les rayons supérieurs sont moins absorbés que les rayons inférieurs (1)? Je dis plus: il est extrêmement probable que les choses se passent réellement ainsi. En effet, si l'on explore la distribution de la chaleur dans le spectre solaire avec un thermomètre à réservoir blanchi, on trouve le maximum de température d'autant plus bas que la teinte du réservoir est plus claire. Un thermomètre noirci donne la plus haute position du maximum. Or, le noir de fumée est le seul corps qui absorbe avec la même intensité toute sorte de rayons calorifiques: on l'a supposé jusqu'à présent, mais je tâ-

---

(1) Je suppose l'axe du prisme horizontal et l'ouverture de l'axe réfringent tournée vers le ciel, de manière à ce que les éléments de la radiation prismatique occupent sur le papier, disposé verticalement, une place d'autant plus élevée, qu'ils sont plus réfrangibles.

cherai de le prouver dans un Mémoire que je compte lire sous peu à l'Académie : la marche descendante du maximum de température, lorsqu'on emploie les thermomètres à teinte de moins en moins foncée, indique donc que dans le cas d'une surface non couverte de noir de fumée, les rayons plus réfrangibles du spectre éprouvent une absorption inférieure à celle que subissent les rayons moins réfrangibles. Donc les échauffements des divers points du papier mouillé à couleur laiteuse, et par suite les quantités respectives d'eau évaporées, et les degrés de sécheresse, ne représentent pas les intensités relatives des divers éléments qui entrent dans la composition du rayon solaire, et ne sauraient être considérés comme un mode exact de leur évaluation comparative.

2°. La chaleur acquise par les points du papier qui sont soumis à l'action des radiations calorifiques, doit nécessairement se communiquer par conductibilité aux points environnants ; en sorte que le desséchement accéléré se produira aussi dans certaines parties de la surface où ne frappe aucun rayon du spectre. Il en résulte : 1° que les impressions thermographiques seront toujours plus grandes que celles de leurs rayons générateurs ; 2° qu'un faisceau de rayons compris entre deux lignes parallèles, et doué d'une intensité décroissante de l'une à l'autre extrémité, ne donnera pas sur le papier sensitif de M. Herschel une bande de même figure, mais un espace limité par deux lignes convergentes vers le côté soumis aux rayons de moindre énergie ; 3° que l'impression tracée par une bande de rayons de même intensité produira un renflement plus fort au centre, et se rapprochera plus ou moins de la figure circulaire selon l'énergie du faisceau calorifique et le rapport existant entre ses deux princi-

pales dimensions. En effet, les parties de papier correspondantes au centre du faisceau doivent s'échauffer bien davantage que les portions extrêmes, puisque ces dernières ont un contact plus étendu avec la matière froide environnante : donc le foyer de propagation sera plus intense dans le premier cas que dans le second ; la chaleur de conductibilité parviendra à une distance plus ou moins grande selon qu'elle partira du centre ou des extrémités ; le desséchement suivra la même voie, et la bande se convertira en un espace ovale ou circulaire, comme nous l'avions annoncé. Passons maintenant aux résultats.

M. Herschel trouve la distribution des températures dans le spectre solaire analogue à celle qui a été assignée par le plus grand nombre des physiciens qui se sont occupés de cette étude : seulement les premières traces calorifiques sensibles ne commenceraient pas à l'extrémité violette, mais entre l'indigo et le bleu. Ceci semblerait indiquer que la nouvelle méthode thermographique de M. Herschel est inférieure en sensibilité aux procédés thermométriques ordinaires; car, en employant un appareil composé de plusieurs thermomètres à petit réservoir, M. Bérard a bien vu le premier, je crois, que l'action calorifique, nulle au-delà de la limite de plus grande réfrangibilité, se montre cependant d'une manière distincte avec l'apparition des premiers rayons violets.

Quant au maximum de température, M. Herschel le place dans l'espace obscur, au-delà des rayons rouges, un peu plus loin de la dernière limite visible du spectre que ne l'avait trouvé son père dans les mêmes circonstances. Il me paraît fort probable que cette différence provient de la cause indiquée dans notre première observation.

La planche qui accompagne le Mémoire de l'auteur montre que le tracé thermographique ne se présente pas comme une bande limitée par deux lignes parallèles : c'est une espèce de figure lancéolée, dont le plus grand diamètre transversal coïncide avec la ligne de la plus haute température. On conçoit aisément que cette discordance entre la forme du faisceau de chaleur réfractée et l'impression qu'il produit sur le papier, n'est qu'une conséquence immédiate du principe de la propagation latérale développé dans la seconde observation.

Mais le fait le plus remarquable trouvé par M. Herschel, c'est l'existence de plusieurs solutions de continuité dans la partie la moins réfractée du spectre calorifique solaire : ces solutions ne forment pas des lignes transversales extrêmement minces, analogues aux raies que Fraunhofer a découvertes dans le spectre lumineux ; mais elles ont une dimension beaucoup plus grande, et sont toutes situées dans l'espace obscur qui précède l'extrémité rouge : l'effet qu'elles produisent sur le tracé thermographique est l'isolement de deux ou trois espaces blancs presque circulaires, d'intensité décroissante en partant de la partie continue.

Remarquons d'abord que la figure arrondie des taches provient en grande partie de la petite largeur du spectre, qui, dans les dispositions adoptées par M. Herschel, avait une valeur presque égale au diamètre apparent du soleil ; la propagation plus ou moins étendue de la chaleur des parties centrales et extrêmes des bandes actives y contribue peut-être aussi.

De toute manière les interruptions de l'action calorifique n'ont, je le répète, aucune analogie avec les ombres linéaires de Fraunhofer ; mais elles ressemblent beaucoup

aux solutions de continuité que l'on observe dans le spectre solaire regardé à travers certains verres colorés. Or, M. Herschel n'a point employé dans ses expériences la substance qui transmet indistinctement et avec la même énergie toute sorte de chaleurs rayonnantes, mais une espèce particulière de flint très dispersif qui, quoique doué de la plus grande limpidité, possède cependant, comme presque tous les autres milieux incolores, cette propriété que nous avons appelée *diathermansie*, ou *coloration calorifique*, parce qu'elle produit sur la transmission rayonnante de la chaleur le même effet que produisent les milieux colorés sur la lumière.

Qu'arriverait-il maintenant si, au lieu de réfracter les rayons solaires avec un prisme d'une substance incolore, on se servait d'un prisme de verre fortement coloré? On obtiendrait évidemment un spectre incomplet, parsemé de bandes obscures, tout-à-fait analogue à celui que l'on observe en faisant passer le spectre normal par une grosse lame du même verre coloré. Voilà précisément le cas du spectre calorifique de M. Herschel, et du tracé graphique qu'il engendre sur le papier : les éléments générateurs proviennent d'un prisme composé avec une substance *colorée* relativement à la chaleur, et présentent des apparences semblables. Les solutions de continuité observées par le célèbre astronome anglais constituent donc, comme nous le disions ci-dessus, une nouvelle preuve de l'analogie qui existe entre les phénomènes de la diathermansie et ceux de la coloration proprement dite.

M. Herschel pose ensuite la proposition suivante. Selon toute probabilité les taches dérivent de l'inégale absorption des milieux traversés par les rayons solaires. Or, en laissant de côté ce qui se passe hors de notre globe,

il n'y a que deux suppositions à faire. L'action provient de l'atmosphère terrestre ou du prisme réfringent : pour attaquer directement la première partie du dilemme il faudrait répéter les expériences à diverses élévations au-dessus du niveau de la mer et sous différentes déclinaisons solaires, ce qui ne paraît pas encore avoir été exécuté : quant à la seconde partie, il suffisait de changer le prisme et les lentilles, et voir s'il y avait ou non des variations importantes dans l'ordre, la disposition ou l'intensité relative des taches. Effectivement, l'auteur a substitué le crown au flint; la tache supérieure s'est réunie presque complétement à la partie continue ; les deux autres se sont considérablement rapprochées et affaiblies. Mais le spectre fourni par le prisme de crown était si peu étendu, en comparaison de celui provenant du flint, que M. Herschel paraît disposé à attribuer cet effet à une espèce d'oblitération provenant de la faible dispersion du crown; de manière qu'il reste toujours incertain, selon lui, si c'est bien le prisme ou l'atmosphère qui donne lieu au phénomène des taches.

M. Herschel a répété avec sa nouvelle méthode plusieurs de mes expériences sur la chaleur solaire. En interposant sur le trajet des rayons prismatiques une lame de verre vert, il a observé que toute la partie continue du tracé graphique s'effaçait ; mais on trouvait encore les marques des taches détachées : au contraire, lorsqu'on interposait une couche d'eau renfermée entre deux verres parallèles, les taches disparaissaient, et toute la partie continue se montrait avec la même intensité. Je regrette que l'illustre astronome n'ait pas jugé à propos de compléter les observations en interposant les deux substances réunies; car alors il aurait vu un des plus curieux faits

que renferme aujourd'hui la science du calorique rayonnant, c'est-à-dire un milieu diaphane tout-à-fait imperméable à la chaleur rayonnante ; ce qui est précisément l'inverse de l'autre fait, également remarquable, des substances complétement opaques et diathermanes.

L'expérience de la couche d'eau interposée toute seule sur le passage du spectre fourni par le prisme de flint, ne décide pas la question de l'absorption atmosphérique, parce que les taches ne s'effacent qu'en vertu de la disparition de toute la partie inférieure des rayons réfractés, et que l'on peut dire ici, bien plus que dans le cas du crown, qu'il y a raccourcissement du spectre, empiètement, oblitération des alternatives obscures et lumineuses. Mais il existait un moyen décisif pour savoir si les taches provenaient réellement de l'absorption atmosphérique, ou de la diathermansie des corps employés comme réfracteurs, et je regrette que M. Herschel n'ait pas songé à le mettre en œuvre. C'était, tout simplement, de refaire son expérience avec un prisme de sel gemme, substance qui transmet toute sorte de chaleurs rayonnantes avec la même intensité. Si les taches disparaissaient, comme j'ai tout lieu de le croire, on en aurait déduit que le phénomène observé par M. Herschel est dû à l'inégale absorption du flint. Autrement, il aurait fallu les attribuer à l'action de l'atmosphère terrestre, ou bien à l'atmosphère du Soleil, ou enfin à l'absence initiale de certains rayons dans le flux calorifique solaire.

MÉMOIRE

Sur l'acide chloronaphtalique et sur quelques composés obtenus en traitant divers chlorures naphtaliques par l'acide nitrique;

PAR AUG. LAURENT.

Lorsque l'on fait agir l'acide nitrique bouillant sur l'hydrochlorate de chloronaphtalise, il se dégage des vapeurs rouges, et l'on obtient une matière huileuse qui se solidifie en partie par le refroidissement. La dissolution nitrique donne par la concentration une croûte blanche cristalline; c'est de l'acide naphtalique, c'est-à-dire le même composé que l'on obtient en traitant l'hydrochlorate de chloronaphtalèse par l'acide nitrique. En concentrant l'eau-mère, il se dépose encore un peu d'acide naphtalique, puis des cristaux parfaitement nets qui ont la forme et qui possèdent toutes les propriétés de l'acide oxalique. La présence de celui-ci pouvant servir à expliquer la formation de l'acide naphtalique, j'ai voulu voir si les deux composés prenaient naissance ensemble, lorsque l'on se sert d'hydrochlorate de chloronaphtalèse. Pour cela j'ai fait bouillir ce dernier avec de l'acide nitrique, mais de manière à ne détruire que la moitié, environ, de l'hydrochlorate employé. La solution nitrique évaporée donna d'abord de l'acide naphtalique, puis des cristaux d'acide oxalique; on peut maintenant expliquer facilement leur formation. Un équivalent d'hydrochlorate de chloronaphtalèse et 10 équivalents d'oxigène donnent

2 équivalents d'acide naphtalique, 2 d'acide oxalique et 4 d'acide chlorhydrique. Ce dernier se trouve dans le récipient adapté à la cornue dans laquelle on fait l'opération.

L'équation suivante indique cette réaction :

$$C^{40}H^{16}Cl^{8}+O^{10}=2\,C^{16}H^{4}O^{8}+2\,C^{4}O^{8}+4\,H^{2}Cl^{2}.$$

Ces composés ne sont probablement pas des produits immédiats, car en même temps qu'eux, et peut-être avant leur formation, il se fait d'autres corps que je vais décrire.

Acide chloronaphtalique. — On a vu plus haut qu'en faisant bouillir l'acide nitrique sur l'hydrochlorate de chloronaphtalise cristallisé, il se formait une matière huileuse à chaud, solide à froid. En traitant celle-ci par l'éther, l'huile se dissout, et il reste une poudre jaune qui est l'acide chloronaphtalique. Pour le purifier on le fait dissoudre dans une grande quantité d'alcool bouillant, ou mieux, après y avoir versé 15 à 20 fois son poids d'alcool faible, on y ajoute un peu de potasse et l'on porte le tout à l'ébullition. Alors on neutralise la liqueur chaude par l'acide nitrique. Peu à peu il se dépose des cristaux d'acide chloronaphtalique, qu'on lave ensuite avec de l'eau. Ce composé pourrait être mêlé soit d'hydrochlorate de chloronaphtalise non attaqué, soit d'un autre corps un peu soluble dans l'alcool. Dans ce cas il vaudrait mieux dissoudre l'acide chloronaphtalique dans la potasse, filtrer et précipiter la dissolution par l'acide nitrique. Ensuite, pour avoir l'acide chloronaphtalique cristallisé, il faudrait le dissoudre de nouveau à l'aide de la potasse dans de l'alcool faible, porter la liqueur à l'ébullition, la décom-

poser ensuite par l'acide nitrique et laisser cristalliser par le refroidissement.

Ainsi préparé, l'acide chloronaphtalique est jaune, transparent, inodore et inaltérable à l'air. L'eau ne paraît pas le dissoudre sensiblement. L'alcool bouillant et l'éther le dissolvent assez difficilement. Le premier l'abandonne par le refroidissement tantôt sous la forme de longues aiguilles de la plus grande ténuité, réunies autour d'un ou deux centres communs, envahissant toute la dissolution et semblables à certaines moisissures que l'on voit quelquefois dans les dissolutions tartriques; tantôt sous la forme de cristaux courts, brillants, et occupant très peu de volume. Les longues aiguilles, examinées au microscope, présentent un caractère particulier qui permet de les distinguer dans les mélanges. Les deux extrémités sont terminées par un angle rentrant et aigu, parce que tous ces cristaux sont formés par la juxtaposition de deux aiguilles qui ont l'apparence de lames de sabre opposées par le tranchant.

Les cristaux courts sont très irréguliers, mais ils offrent toujours l'angle rentrant analogue à celui qui est formé par la bifurcation d'une branche d'arbre.

Il entre en fusion à 200° environ, et par le refroidissement il donne des lames qui sont des prismes rectangulaires et dont les extrémités sont encore terminées par un angle rentrant en escalier. Si la fusion se fait sur une feuille de verre, la partie fondue s'entoure, en se refroidissant, d'un réseau d'aiguilles sublimées, comme un culot d'antimoine qui a été chauffé au chalumeau. Il peut distiller sans altération. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré, d'où l'eau peut le précipiter.

C'est un réactif très sensible pour découvrir la présence

des alcalis. Si l'on plonge un papier blanc dans sa dissolution alcoolique très étendue, et si on l'expose ensuite aux vapeurs ammoniacales, il prend à l'instant une couleur rouge plus ou moins foncée; il peut rivaliser avec le papier de tournesol et celui de curcuma.

Soumis à l'analyse, il a donné sur

I. 0,332
0,694 d'acide carbonique,
0,073 d'eau;

II. 0,400
0,836 d'acide carbonique.
0,089 d'eau;

III. 0,300 décomposés au rouge par la chaux ont donné par l'acide nitrique et le nitrate d'argent, 0,203 de chlorure d'argent correspondant à 16,68 pour cent de chlore;

IV. 0,476 de chloronaphtalate de potasse séché à 100° dans le vide ont donné 0,161 de sulfate, renfermant 0,087048 de potasse qui était combinée avec 0,388952 d'acide.

Ces deux nombres sont entre eux comme 590 est à 2636.

V. 0,400 de chloronaphtalate de potasse ont donné 0,135 de sulfate.

La potasse et l'acide sont entre eux comme 590 est à 2630.

VI. 0,373 de chloronaphtalate de baryte séché à 100° dans le vide ont donné 0,155 de sulfate renfermant 0,10172 de baryte.

L'acide pesait donc 0,27128, d'où l'on tire pour son poids atomique, 2552.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^{40}...........	1528	58,01	57,80	57,79
H^{10}..........	62	2,35	2,41	2,49
Cl^{2}...........	442	16,79	16,68	16,68
O^{6}...........	600	22,85	23,11	22,84
	2632	100,00	100,00	100,00

La composition de l'acide anhydre est

C^{40}..................	1528	60,63
H^{8}..................	50	1,98
Cl^{2}..................	442	17,58
O^{5}..................	500	19,81
	2520	100,00

La formule du chloronaphtalate de potasse est

$$C^{40}H^{8}Cl^{2}O^{5} + KO + H^{2}O;$$

celle du chloronaphtalate de baryte est

$$C^{40}H^{8}Cl^{2}O^{5} + BaO.$$

Chloronaphtalates. — L'acide chloronaphtalique, en se combinant avec les bases, forme des sels de la plus grande beauté ; sous ce rapport il en est peu qui leur soient comparables. Ils sont tous presque insolubles ; ceux de potasse et d'ammoniaque exigent assez d'eau pour se dissoudre. Néanmoins ils sont susceptibles de cristalliser. Leurs couleurs sont éclatantes et varient dans tous les tons, depuis le jaune jusqu'au carmin, en passant par les nuances rouges et orangées. L'acide nitrique les décompose en mettant l'acide chloronaphtalique en liberté. Par

la calcination, ils laissent un résidu de chlorure mêlé de charbon, et il se dégage une matière nouvelle cristalline.

Chloronaphtalate de potasse. — Ce sel se prépare en combinant directement l'acide avec la base; pour l'obtenir cristallisé on dissout la potasse dans 10 à 15 fois son poids d'eau ou d'alcool, on porte le tout à l'ébullition et l'on y ajoute l'acide jusqu'à saturation. Par le refroidissement, il se dépose un sel rouge-cramoisi cristallisé en aiguilles rayonnées; on le jette sur un filtre et on le lave avec un peu d'alcool.

Chloronaphtalate d'ammoniaque. — Il cristallise en aiguilles soyeuses semblables à celles du sel de potasse; on le prépare de même. Par la distillation il se décompose en laissant un grand résidu de charbon et en donnant une matière cristalline sublimée.

Dissous dans 30 fois son poids d'eau, on l'a versé dans les sels suivants :

Chlorure de barium. Il se forme immédiatement un précipité. Si le sel de baryte est lui-même étendu, il ne se précipite rien dans le premier instant; mais peu à peu, il se dépose des aiguilles soyeuses d'une ténuité extraordinaire. Le sel sec est jaune orangé, à reflets dorés; il devient rouge sous le brunissoir. Desséché à 100° il passe au rouge orangé.

Chlorure de strontium. Il donne un précipité cristallisé en aiguilles jaunes orangées.

Chlorure de calcium. Il ne précipite pas immédiatement. Au bout de quelques minutes la liqueur se remplit de longues aiguilles jaunes orangées.

Sulfate de magnésie. Il ne se forme pas de précipité.

Bichlorure de mercure. Il donne un précipité rouge-brun.

Sulfate de cadmium. Il se forme de suite un précipité vermillon, éclatant, pesant, et qui, vu au microscope, offre des cristaux jaunes croisés deux à deux.

Alun de potasse. Il donne immédiatement un précipité orangé.

Acétate de plomb. Précipité gélatineux rouge orangé.

Sous-acétate de plomb. Précipité pulvérulent de la même couleur.

Azotate d'argent. Il donne un précipité gélatineux rouge de sang très vif. Si la précipitation se fait à chaud, le dépôt est pesant, cristallisé en aiguilles microscopiques d'un rouge-carmin.

Sulfates ferrique et ferreux. Ils donnent un précipité brun.

Chlorure de cobalt. Il se forme immédiatement un précipité carmin. Lorsqu'il est sec il devient rouge-brun; mais sous le brunissoir il prend une couleur vermillon magnifique.

Acétate de cuivre. Le précipité est rouge-carmin et cristallisé.

Une dissolution alcoolique et bouillante d'acide chloronaphtalique, versée dans une dissolution alcoolique d'acétate de plomb, donne de belles aiguilles orangées soyeuses qui sont des prismes à quatre pans.

L'acide chloronaphtalique se forme encore avec l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, mais l'on en obtient moins qu'avec celui de chloronaphtalise. Je pense même que cette réaction doit être vérifiée de nouveau, car je ne suis pas certain d'avoir employé de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse pur.

Action de l'acide nitrique sur l'hydrochlorate de chloronaphtalise huileux. — Lorsque l'on fait bouillir,

pendant deux ou trois jours l'hydrochlorate de chloronaphtalise huileux avec cinq ou six fois son poids d'acide nitrique concentré, l'on obtient deux produits, l'un liquide, acide; l'autre huileux, jaune, épais, et dont le volume est à peu près la moitié de celui de l'hydrochlorate employé.

Examen de la liqueur acide. — Cette liqueur ayant été évaporée jusqu'au moment où elle commença à devenir brune, fut reprise par l'eau bouillante et filtrée. Par le refroidissement, elle laissa déposer de l'acide naphtalique; en concentrant l'eau-mère, il s'en forma encore, puis elle refusa de cristalliser. En poussant un peu plus loin l'évaporation, la liqueur se prit en masse cristalline. Celle-ci fut traitée par l'ammoniaque, puis évaporée jusqu'à siccité; en reprenant par l'eau bouillante, il resta sur le filtre une matière brune visqueuse. La solution évaporée de nouveau fut reprise par l'alcool bouillant et abandonnée pendant vingt-quatre heures. Il se déposa un sel très peu soluble, à peine cristallin, qui n'a pas été examiné. L'eau-mère concentrée fut traitée par le chlorure de calcium; vingt-quatre heures après, le précipité formé fut jeté sur un filtre et lavé avec un peu d'eau froide. On le mit ensuite dans un ballon avec quinze ou vingt fois son poids d'eau, et on porta le tout à l'ébullition (le sel ne fut dissous qu'en partie); on y ajouta peu à peu de l'acide oxalique, et on laissa la liqueur s'éclaircir après chaque addition, afin de voir si elle précipitait encore par l'acide oxalique. Lorsque le sel fut presque entièrement décomposé, on filtra et l'on évapora la liqueur; par la concentration, elle se sépara en deux couches, l'une aqueuse, l'autre huileuse; celle-ci fut enlevée à l'aide d'une pipette, et dissoute dans l'éther, qui laissa une petite quantité d'une matière étran-

gère; l'éther évaporé, il reste une huile qui est un nouvel acide et qui possède ce caractère singulier, d'être soluble dans l'eau et de s'en séparer à l'état huileux par la concentration. Cet acide forme, avec la potasse, l'ammoniaque et la chaux, des sels cristallisables. Lorsqu'on le distille, il donne un corps qui cristallise par le refroidissement, insoluble dans l'eau, mais qui se dissout dans l'ammoniaque.

Examen de la matière huileuse. — L'huile qui reste après le traitement par l'acide nitrique, est jaune, très épaisse; elle coule avec difficulté. On la verse dans un verre à pied, et l'on y ajoute environ son volume d'éther; tout se dissout. On recouvre le verre pour empêcher l'évaporation, et peu à peu l'on voit apparaître une matière jaune et pulvérulente. On attend une demi-heure, puis on jette le tout sur un filtre. On lave la matière jaune à trois ou quatre reprises avec de l'éther, et on la comprime fortement entre plusieurs doubles de papier joseph. On la traite ensuite par un peu d'éther bouillant, et l'on décante la dissolution qu'on laisse évaporer spontanément dans un verre à pied recouvert d'un papier. Il se dépose de beaux prismes incolores transparents mêlés d'une poudre jaune. On les tire à l'aide d'une pince.

J'ai eu une trop petite quantité de ces cristaux pour les examiner. La poudre jaune déposée de la solution éthérée a été réunie à celle que ce dissolvant n'avait pas attaquée, puis on y a versé une dissolution étendue de potasse caustique; on a porté le tout à l'ébullition et l'on a filtré.

La dissolution filtrée traitée par un acide a laissé déposer de l'acide chloronaphtalique.

La matière restée sur le filtre a été mise en ébulli-

tion avec trente ou quarante fois son poids d'alcool; par le refroidissement il s'est déposé des cristaux microscopiques d'un nouveau corps que je nomme oxichloronaphtalose.

Oxichloronaphtalose. — Ce composé est jaune, brillant; exposé à la lumière il noircit. Il est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il entre en fusion vers 98°; à une température plus élevée il se sublime sans altération en donnant des lamelles qui sont des parallélogrammes obliquangles plus ou moins allongés.

En examinant au microscope les cristaux qui se sont déposés d'une solution alcoolique bouillante, on aperçoit un dessin semblable à un tissu dont les mailles seraient des parallélogrammes obliquangles.

L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rouge-acajou; l'eau le précipite de cette dissolution.

L'acide nitrique bouillant exerce sur lui une action remarquable : il le convertit en acide chloronaphtalique.

La potasse en dissolution dans l'alcool ne l'altère pas.

La petite quantité de matière sur laquelle j'ai opéré ne me permet pas de compter sur l'exactitude de mon analyse.

0,300 ont donné 0,608 d'acide carbonique, et 0,069 d'eau.

0,120, chauffés avec de la chaux, ont donné avec l'acide nitrique et le nitrate d'argent une quantité de chlorure correspondant à 29,9 pour cent de chlore.

Deux formules s'approchent de ces nombres, l'une

		Calculé.	Trouvé
C^{40}	1528	55,06	56,04
H^{10}	62	2,24	2,54
Cl^{4}	885	31,90	29,90
O^{3}	300	10,80	11,52
	2775	100,00	100,00

L'autre

C^{24}	916	57,3
H^{6}	38	2,3
Cl^{2}	442	27,4
O^{2}	200	13,0
	1596	100,0

La première peut se représenter ainsi,

$$C^{40}H^{8}Cl^{4}O^{2} + H^{2}O.$$

Malgré l'intérêt que ce corps présente, à cause de sa conversion en acide chloronaphtalique, je n'ai pu me décider à le préparer de nouveau, parce que, pour en obtenir même une petite quantité, il faut opérer sur beaucoup de naphtaline et employer beaucoup de temps.

Oxichlorophtalénose. — On a vu plus haut que l'huile qui provient du traitement de l'hydrochlorate de chloronaphtalise huileux par l'acide nitrique avait été mêlée avec son volume d'éther, puis jetée sur un filtre. La dissolution ayant été abandonnée à l'évaporation lente et spontanée, laissa déposer de petits prismes incolores mêlés d'une matière jaunâtre. L'huile ayant été décantée, on lava les cristaux avec un peu d'éther, ensuite avec une dissolution de potasse, puis on les fit dissoudre dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement il se déposa de

jolies aiguilles, incolores et très brillantes; ce sont des prismes obliques à base rhomboïdale. Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils entrent en fusion vers 160°; à une température plus élevée, ils paraissent distiller sans altération.

L'acide sulfurique les dissout, mais sans se colorer.

Soumis à l'analyse, ils ont donné sur

0,230
0,294 d'acide carbonique,
0,046 d'eau.

0,185 chauffés au rouge avec de la chaux, puis décomposés par l'acide nitrique et le nitrate d'argent, ont donné 0,458 de chlorure renfermant 0,113 de chlore, ce qui fait 61,07 pour cent; d'où l'on tire

		Calculé.	Trouvé.
C^{18}	687	31,74	31,00
H^{8}	50	2,30	2,22
Cl^{6}	1327	61,32	61,07
O	100	4,64	5,71
	2164	100,00	100,00

Cette formule peut se représenter par le radical naphtalique $C^{40} H^{6} Cl^{6} O$, qui aurait perdu deux atomes de carbone sans substitution.

L'huile soluble dans l'éther, dont l'oxichlorophtalénose avait été séparée, ayant été soumise à la distillation, s'est presque entièrement changée en chloronaphtalise.

Je réunis dans un tableau les produits qui résultent de l'action de l'acide nitrique sur les chlorures naphtaliques :

Oxichloronaphtalose.....	$C^{40} H^{8} Cl^{4} O^{2} + H^{2} O$
Acide chloronaphtalosique	$C^{40} H^{8} Cl^{2} O^{3} + O^{2}$
Acide naphtalosique.....	$\frac{1}{2} (C^{32} H^{8} O^{4} + O^{2})$
Oxichlorophtalénose.....	$C^{18} H^{8} Cl^{6} O$

Si l'on fait abstraction du carbone, on voit que dans les composés acides il y a un excès d'oxigène, et que dans les composés neutres il y a autant d'équivalents d'hydrogène, de chlore et d'oxigène, que d'hydrogène dans le radical fondamental $C^{40} H^{16}$. On remarque de plus que dans tous il reste 8 atomes d'hydrogène, et que par l'action du chlore sur la naphtaline, on n'a pu dépasser cette limite. Enfin les radicaux sont volatils, sans décomposition et inattaquables par les alcalis, comme les radicaux chlorurés, bromurés et oxigénés de la naphtaline.

Il n'y a aucune raison pour admettre que l'oxichloronaphtalose renferme de l'eau, et je suis disposé à croire que sa formule doit être simplement $C^{40} H^8 Cl^4 O^2$.

MÉMOIRE

Sur l'action qu'exerce l'acide sulfurique anhydre sur l'acide camphorique anhydre;

PAR M. PHILIPPE WALTER.

Dans le Mémoire remarquable lu à l'Académie des Sciences le 3 février 1840, par M. Dumas, et qui, à si juste titre, a attiré l'attention de tous les chimistes, il y a un passage obscur pour beaucoup de monde, qui a trait à une observation que j'ai faite quelque temps avant la lecture de ce Mémoire, et que j'ai communiquée à M. Dumas. Qu'il me soit permis de citer ce passage (1).

« Jusqu'ici j'ai raisonné comme si la loi des substitutions ne s'appliquait réellement qu'au remplacement de l'hydrogène qui en a fourni les premiers exemples. Mais

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. x, p. 155.

les chimistes savent que dans une substance organique, non-seulement on peut remplacer l'hydrogène, mais aussi l'oxigène, l'azote, comme il est facile d'en citer de nombreux exemples. Bien plus, on peut faire subir de véritables substitutions au carbone, ce qui montre assez combien serait artificielle cette classification des substances organiques qui reposerait uniquement sur la permanence du nombre des équivalents de carbone dans tous les composés de la même famille. Dans un composé organique tous les éléments peuvent donc être successivement déplacés et remplacés par d'autres. Ceux qui disparaissent le plus aisément, abstraction faite de certaines conditions de stabilité qu'on ne sait pas encore prévoir, sont ceux dont les affinités sont les plus énergiques. Voilà pourquoi l'hydrogène est le plus aisé à soustraire et à remplacer, voilà pourquoi le carbone est un des plus rebelles; car nous connaissons peu de corps qui puissent agir sur le charbon et non sur l'hydrogène. »

Avant de publier le résultat de mes observations, je voulais les vérifier, les étudier dans tout leur détail, les attacher à un travail complet que j'ai entrepris sur l'acide camphorique : c'est pourquoi M. Dumas s'est imposé une réserve dont je lui suis infiniment reconnaissant; mais comme un silence gardé plus longtemps pourrait donner lieu à des interprétations diverses, atteint depuis quelques mois d'une maladie qui m'empêchera encore pour long-temps de continuer mes recherches, je me suis décidé à publier ce qui est relatif à cette observation, sauf à compléter les lacunes dès que je serai en état de le faire.

En jetant par petites portions dans une capsule de platine dans laquelle on a versé de l'acide sulfurique de

Nordhausen fumant et très concentré, de l'acide camphorique anhydre broyé en poudre très fine, l'acide camphorique se dissout; on remarque en même temps un dégagement d'acide sulfureux dont la quantité varie selon que l'acide sulfurique de Nordhausen en contient plus ou moins. La dissolution reste incolore si l'on agit avec précaution et lentement; mais quelquefois elle se colore en jaune de paille très faible. On continue l'addition de l'acide camphorique en remuant le tout jusqu'à ce que l'acide sulfurique ne veuille plus rien dissoudre. Ainsi obtenue, la dissolution contient les deux acides non altérés; une simple addition d'eau suffit pour en séparer l'acide camphorique, qui est peu soluble dans l'eau froide et se précipite : l'acide camphorique est donc tout simplement dissous dans l'acide sulfurique. Mais si l'on vient à chauffer cette dissolution au bain-marie, un phénomène remarquable se manifeste : on observe un dégagement tumultueux et considérable de gaz, qui oblige d'ôter de temps en temps la capsule de dessus le bain-marie, pour éviter que le liquide ne passe par dessus les bords. Ce gaz est incolore, inflammable, brûlant avec une flamme bleue : on reconnaît au premier aspect que c'est de l'oxide de carbone. Une opération exécutée dans une cornue munie d'un tube recourbé pour recueillir le gaz, a démontré qu'outre l'oxide de carbone, il n'y a dégagement ni d'acide carbonique ni d'acide sulfureux; le gaz recueilli sous une cloche et mis en contact avec une dissolution de potasse caustique concentrée n'a pas diminué de volume, et enflammé il a brûlé avec la flamme bleue pure qui caractérise l'oxide de carbone. On continue à chauffer le tout au bain-marie tant qu'on remarque un dégagement de gaz; le liquide brunit, et si la réaction

est complète, on remarque que, versant le liquide dans une capsule contenant de l'eau froide, tout se dissout. On verse le liquide acide dans l'eau par petites portions, pour éviter une élévation trop grande de température. Par le refroidissement rien ne se dépose; la dissolution n'est pas incolore, elle est ordinairement colorée en brun-vert. Si quelque chose se dépose, ce qui arrive quelquefois, c'est de l'acide camphorique anhydre qui a échappé à la réaction, et qu'on peut séparer du liquide, soit par filtration, soit par décantation. Le liquide acide très étendu d'eau contient donc de l'acide sulfurique et de l'acide camphorique modifié; il fallait chercher à unir ces deux acides à une base qui puisse donner, avec l'acide sulfurique, une combinaison insoluble et une combinaison soluble avec l'acide camphorique modifié. La base que j'ai choisie de préférence est la baryte.

Sel de baryte. — J'ai ajouté à la dissolution acide, par portions, du carbonate de baryte très pur et réduit en poudre fine; il s'est dégagé de l'acide carbonique, et en même temps il s'est formé un dépôt de sulfate de baryte. On continue l'addition du carbonate de baryte tant qu'on remarque un dégagement d'acide carbonique; on porte le tout au bain-marie pour hâter la fin de la réaction. Après le refroidissement on filtre pour séparer la liqueur très faiblement colorée du sulfate de baryte. Cette liqueur est neutre; elle rougit tant soit peu le papier de tournesol; une goutte évaporée sur une lame de platine laisse un dépôt abondant qui, chauffé davantage, brûle, s'enflamme, et donne pour résidu une substance blanche verdâtre. Cette substance, examinée avec attention, a présenté les caractères d'un mélange de sulfate de baryte et de sulfure de barium. J'acquis, par cette expérience

préalable, la certitude que j'avais affaire à un sel organique à base de baryte, qui contient du soufre parmi ses éléments. On évapore la dissolution du sel de baryte dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique; l'expérience m'a démontré que si l'on effectue cette évaporation à feu nu, ou même au bain-marie, il est impossible d'éviter qu'une partie de sel ne se décompose. Cette décomposition est facile à constater; en dissolvant une petite quantité de sel ainsi évaporé dans l'eau, et versant une dissolution d'un sel de baryte, il se forme alors un trouble dû à la présence d'un peu d'acide sulfurique qui s'est formé aux dépens des éléments du sel; le sel, avant sa décomposition, ne précipitant pas par les sels de baryte.

Le sel de baryte ne cristallise pas : il se présente sous l'aspect d'une masse amorphe, quelquefois légèrement colorée en jaune, mais souvent incolore; il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; la dissolution alcoolique ne cristallise pas non plus. Avant de soumettre le sel à l'analyse, je l'ai réduit en poudre fine et je l'ai replacé dans le vide.

0gr.,5 de sel desséché, placé dans un creuset de platine, mouillé par quelques gouttes d'alcool et d'acide sulfurique, et calciné, traité de nouveau par quelques gouttes d'acide sulfurique et d'acide nitrique, et calciné derechef, la dernière opération étant renouvelée jusqu'à ce que le résidu soit devenu parfaitement blanc, ont donné 0gr.,3 ou 60 pour 100 de sulfate de baryte.

0gr.,501 d'une autre préparation traitée de la même manière, ont fourni 0gr.,304 ou 60,6 pour 100 de sulfate de baryte.

0gr.,503 d'une troisième préparation traitée d'une ma-

nière analogue aux précédentes, ont donné 0gr.,305 ou 60,6 pour 100 de sulfate de baryte.

Plusieurs autres préparations ont présenté le même résultat ; il est donc inutile de les rapporter.

Le même sel, mélangé avec vingt fois son poids de carbonate de soude et de nitrate de soude, fut projeté par petites portions dans un grand creuset de platine, chauffé au rouge. La masse fondue, traitée par l'eau, saturée par l'acide nitrique, a déposé un résidu insoluble de sulfate de baryte, qui fut séparé par le filtre. La liqueur claire, traitée par une dissolution de nitrate de baryte, s'est troublée légèrement ; mais la quantité du précipité formé était si minime, qu'il me fut impossible de la doser.

Pour déterminer le carbone et l'hydrogène, j'ai brûlé le sel avec l'oxide de cuivre ; mais j'obtenais des résultats qui ne s'accordaient pas du tout entre eux. Le même sel me donnait tantôt 11, tantôt 19, tantôt 20 pour 100 de carbone ; la combustion marchait très mal, elle ne finissait pas ; la potasse ne remontait pas dans l'appareil de Liebig. L'hydrogène obtenu était entre 3, 6 et 4,0 pour 100.

J'ai eu recours au chrômate de plomb fondu réduit en poudre très fine. La combustion s'effectue bien mieux avec ce corps, mais elle présente toujours de grandes difficultés. Le sel fut broyé très longtemps et avec beaucoup de soin, dans un mortier d'agate, avec le chrômate de plomb ; on a ajouté à ce mélange la quantité nécessaire de chrômate de plomb pour remplir convenablement le tube à combustion, et après avoir bien mélangé le tout dans une capsule, j'ai placé ce mélange dans le vide plusieurs jours au-dessus de l'acide sulfurique, pour débarrasser le chrômate de plomb de l'humidité dont il

est avide, de même que tous les corps réduits en poudre fine. J'ai procédé ensuite à la combustion en prenant la précaution de placer entre le tube à chlorure de calcium et l'appareil à potasse un tube rempli de peroxide de plomb, pour retenir, s'il y a lieu, les vapeurs d'acide sulfureux.

0,4 matière ont donné 0,393 acide carbonique et 0,135 eau;

0,403 matière brûlée dans un tube infusible ont donné 0,408 acide carbonique et 0,136 eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.
Carbone..........	27,18	28,01
Hydrogène........	3,74	3,7

J'attribue la différence qu'on observe dans les deux analyses pour le carbone, à une combustion imparfaite du carbone; plusieurs analyses même ne m'ont donné que 26 pour 100 de carbone; il est possible aussi que la baryte retienne de l'acide carbonique, surtout si le tube n'a pas été chauffé très fortement. On sait que le carbonate de baryte ne perd son acide carbonique qu'à la chaleur blanche. Le résultat de toutes ces analyses, traduit en centièmes, est :

	I.	II.
Carbone............	27,1	28,0
Hydrogène..........	3,7	3,7
Sulfate de baryte......	60,6	60,0

En calculant la composition du sel d'après ces données, il est impossible de lui assigner une autre formule que

celle-ci :

C^{18}..............	687,9	28,1	
H^{14}..............	87,3	3,5	
O^{3}..............	300,0		
SO^{2}..............	401,1	59,9	SO^{3} BO
BO..............	956,8		

On sait que, d'après MM. Malaguti et Laurent, la formule de l'acide camphorique anhydre s'exprime par $C^{20}H^{14}O^{3}$. Une analyse de cet acide que j'ai exécutée s'accorde parfaitement avec la formule et les analyses de ces chimistes habiles ; en effet, 0,223 de matière ont donné 0,536 acide carbonique et 0,159 eau, ou, en centièmes,

	Calculé.	Trouvé.
C^{20}.....................	66,36	66,55
H^{14}.....................	7,58	7,91
O^{3}.....................	26,06	25,54

Un coup d'œil jeté sur les formules de l'acide camphorique anhydre et du sel de baryte suffit pour expliquer ce qui se passe quand on traite l'acide camphorique anhydre par l'acide sulfurique de Nordhausen. On se souvient qu'une réaction se manifeste dès qu'on chauffe le mélange des deux acides au bain-marie ; dans cette réaction un équivalent d'oxigène de l'acide sulfurique s'unit à deux équivalents de carbone de l'acide camphorique : le corps qui prend naissance, l'oxide de carbone, se dégage ; et à la place de deux équivalents de carbone enlevés, vient se placer un équivalent d'acide sulfureux, qui, avec les éléments restants de l'acide camphorique modifié, forme un acide particulier. Cette réaction, qui n'a jamais encore été observée, qui est sans analogie en chimie organique,

en ce que la substitution s'effectue sur le carbone et non sur l'hydrogène, présente encore une autre particularité: le soufre ne s'y trouve pas à l'état d'acide sulfureux uni à l'acide sulfurique ou à l'état d'acide hyposulfurique, comme cela arrive ordinairement quand l'acide sulfurique réagit sur les substances organiques et forme de nouveaux acides; mais il se présente avec les éléments de l'acide sulfureux seul. Par la substitution du carbone par l'acide sulfureux dans ce nouvel acide, la capacité de saturation est restée la même que celle de l'acide camphorique; mais les caractères physiques du nouvel acide sont bien différents : il est très soluble, comme nous le verrons plus bas, tandis que le camphorate de baryte est insoluble; le sel de baryte du nouvel acide est très soluble dans l'eau et même soluble dans l'alcool.

Sel de plomb. — Quoique l'analyse du sel de baryte s'accordât si bien avec la formule proposée, et expliquât d'une manière si satisfaisante la réaction de l'acide sulfurique de Nordhausen sur l'acide camphorique anhydre, qu'elle ne laissait rien à desirer, je sentis cependant la nécessité de la confirmer par l'analyse d'un autre sel. J'ai choisi le sel de plomb. Sa préparation s'effectue de la même manière que celle du sel de baryte. On sature la dissolution des deux acides dans l'eau, par le carbonate de plomb parfaitement pur et réduit en poudre fine ; on termine la réaction en chauffant le tout au bain-marie. Le sulfate de plomb formé est séparé par le filtre du liquide surnageant: ce liquide est jaune-paille, et, quoique neutre, il rougit le papier de tournesol. Je l'ai placé dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; par l'évaporation il ne donne pas de cristaux, mais une masse jaune amorphe. Cette masse, réduite en poudre fine, fut replacée dans le

vide; soumise à l'analyse, elle a donné les résultats que voici :

$0^{gr},5$ humectés dans un creuset de platine par quelques gouttes d'alcool et d'acide sulfurique, calcinés et traités par l'acide sulfurique et l'acide nitrique jusqu'à ce que le résidu restant dans le creuset fût parfaitement incolore, ont donné $0^{gr},335$ ou 67,0 pour cent de sulfate de plomb.

0,502 d'une autre préparation, traités de la même manière, ont donné 0,331 ou 65,9 pour cent de sulfate de plomb.

0,503 d'une troisième préparation, traités de même, ont fourni 0,331 ou 65,8 pour cent de sulfate de plomb.

Une certaine quantité, brûlée par petites portions dans un creuset de platine avec vingt fois son poids d'un mélange de carbonate de soude et de nitrate de soude, la masse fondue traitée par l'eau et saturée par l'acide nitrique, a laissé un dépôt de sulfate de plomb qui fut séparé par un filtre. La liqueur filtrée ne précipitait pas par une dissolution de nitrate de plomb.

Je ne pus non plus brûler tout le carbone du sel de plomb au moyen de l'oxide de cuivre; je me suis servi du chrômate de plomb fondu et réduit en poudre fine, en prenant les mêmes précautions que j'ai indiquées dans l'analyse du sel de baryte.

0,4 de matière ont donné 0,34 d'acide carbonique et 0,126 d'eau;

0,4 de matière ont donné 0,32 d'acide carbonique et 0,107 d'eau;

ou, en centièmes,

Carbone....................	23,51	22,1
Hydrogène................	3,49	2,9

Dans la première analyse je n'avais pas placé le mélange de la substance avec le chrômate de plomb dans le vide, c'est pourquoi l'hydrogène est plus fort que celui que donne la formule; dans la seconde analyse cette précaution a été prise : l'hydrogène est exact; mais je n'ai pas brûlé tout le carbone.

Les données précédentes réunies en centièmes donnent:

	I.	II.
Carbone.......	23,5	22,1
Hydrogène.....	3,4	2,9
Sulfate de plomb.	65,9	67,0

et elles s'accordent assez bien avec la formule :

$$C^{18} = 687,9 = 23,9$$
$$H^{14} = 87,3 = 3,0$$
$$O^{3} = 300,0$$
$$\left.\begin{matrix} SO^{2} = 401,1 \\ PbO = 1394,5 \end{matrix}\right\} = SO^{3}PbO = 66,03$$

L'analyse du sel de plomb vient aussi à l'appui de la réaction singulière qu'exerce l'acide sulfurique anhydre sur l'acide camphorique anhydre. Ce sel, comme j'ai eu l'occasion de le dire plus haut, ne cristallise pas; il est très soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

Sel de potasse. — Quoique j'aie à peine étudié ce sel, qui mérite un examen détaillé, je pense cependant que le peu que je pourrai dire à son sujet ne sera pas dépourvu de tout intérêt.

J'ai préparé ce sel en décomposant le sel de plomb au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré ; le sulfure de plomb fut séparé sur un filtre, et la liqueur claire contenant l'acide mis en liberté fut évaporée à une douce chaleur pour en chasser l'hydrogène sulfuré. J'ai saturé ensuite le liquide acide par la potasse caustique, et j'ai évaporé la dissolution saline dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le sel de potasse se présente sous l'aspect d'une masse cristalline. Après avoir réduit cette masse en poudre fine et replacé cette poudre dans le vide, je l'ai soumise à l'analyse.

0,503, traités dans un creuset de platine par l'acide sulfurique et l'acide nitrique à plusieurs reprises, et calcinés jusqu'à ce que le résidu fût incolore, chauffés ensuite dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque, ont donné 0,266 ou 52,8 pour 100 de sulfate de potasse. Le sulfate de potasse obtenu, dissous dans l'eau, ne présentait pas de réaction acide. J'ai dosé le carbone et l'hydrogène en brûlant le sel par le chrômate de plomb avec les précautions voulues. Le mélange du sel et du chrômate de plomb fut placé avant la combustion, pendant deux heures, dans l'étuve de M. Gay-Lussac à une température qui ne dépassait pas 100° centigrades.

0,402 de matière ont donné 0,455 d'acide carbonique et 0,152 d'eau. Je n'ai pas déterminé directement le soufre.

Ces données traduites en centièmes donnent :

Carbone...........	31,31
Hydrogène.........	4,19
Sulfate de potasse...	52,8

et s'accordent avec la formule :

$$
\begin{aligned}
C^{18} &= 687,9 &= 33,3 \\
H^{14} &= 87,3 &= 4,2 \\
O^{8} &= 300,0 & \\
\left.\begin{aligned} SO^{3} &= 401,1 \\ KO &= 587,9 \end{aligned}\right\} &= SO^{3}KO &= 52,7
\end{aligned}
$$

On voit que le carbone a été trouvé trop faible ; mais si l'on admet que la potasse du sel de potasse reste dans le tube à combustion à l'état de carbonate de potasse, et si l'on ajoute par le calcul cette quantité d'acide carbonique à la quantité d'acide carbonique trouvée, la totalité du carbone est 32,66 pour 100, et la différence entre la quantité de carbone calculée et la quantité trouvée n'est plus que 0,7.

Sel de chaux.—J'ai fait une seule préparation de ce sel ; elle fut effectuée en saturant par une dissolution de chaux caustique très pure l'acide retiré du sel de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré. La dissolution évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, a donné pour résidu un sel qui ne cristallise pas. Ce sel, réduit en poudre fine, fut replacé dans le vide avant de le soumettre à l'analyse.

0,502, traités dans un creuset de platine avec quelques gouttes d'acide sulfurique et d'acide nitrique à plusieurs reprises, et calcinés jusqu'à ce que le résidu soit devenu parfaitement blanc, ont donné 0,234, ou 46,6 pour 100 de sulfate de chaux.

0,36 furent brûlés dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge avec vingt-cinq fois autant de carbonate de plomb et de nitre. La masse fut ensuite traitée par l'eau. Le résidu, séparé par un filtre, lavé, desséché et calciné, pesait 0,376, ce qui correspond à 103,2 pour 100 de sulfate de plomb.

J'ai déterminé le carbone et l'hydrogène en brûlant le sel par l'oxide de cuivre. L'hydrogène trouvé s'accorde bien avec l'hydrogène donné par la formule; mais j'ai trouvé moins de carbone que n'en donne la formule, ce qu'il faut attribuer à une combustion incomplète du carbone.

0,354 de matière ont fourni 0,442 d'acide carbonique et 0,162 d'eau. Le résultat des analyses, exprimé en centièmes, est donc :

Carbone	34,6
Hydrogène	5,0
Sulfate de chaux	46,6
Sulfate de plomb	103,2

et il s'accorde assez bien avec la formule :

$$C^{18} = 687,9 = 37,5$$
$$H^{14} = 87,3 = 4,8$$
$$O^{3} = 300,0$$
$$SO^{2} = 401,1 = PbO.SO^{3}\ 103,4$$
$$CaO = 356,0 = CaO.SO^{3}\ 46,7$$

Le sel est soluble dans l'eau; il est soluble aussi dans l'alcool, mais bien moins.

Acide. — Il était naturel de tenter d'isoler l'acide des sels que je viens de décrire tout-à-l'heure. On peut y arriver, soit en décomposant le sel de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, soit en décomposant le sel de baryte au moyen de l'acide sulfurique. L'acide, mis en liberté, fut évaporé d'abord au bain-marie, ensuite dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Par l'évaporation il cristallise, mais il m'a été impossible de l'obtenir parfaitement sec. Cette circonstance fut la cause que je l'ai sou-

mis à un examen attentif, et je me suis aperçu qu'une partie de l'acide s'était décomposée et avait donné naissance à de l'acide sulfurique formé aux dépens de ses éléments. J'en ai préparé alors une nouvelle quantité, que je n'évaporais plus au bain-marie, mais dans le vide; mais par ce moyen même, il ne m'a pas été possible d'éviter une décomposition partielle. J'essaierai si, en abandonnant la dissolution de l'acide à une évaporation spontanée on peut éviter une décomposition. J'ai fait plusieurs analyses de l'acide cristallisé avant que je me sois aperçu de son impureté, mais il me paraît tout-à-fait inutile d'en donner ici les résultats qui ne peuvent présenter aucun intérêt.

MÉMOIRE

Sur la théorie de la formation de l'éther;

PAR H. ROSE.

Traduit de l'allemand par PHILIPPE WALTER.

On sait que plusieurs sels des oxides de bismuth, de mercure, d'antimoine et d'autres oxides métalliques, sont décomposés par l'eau; celle-ci les change ordinairement en sels basiques; mais quelquefois, par l'emploi convenable de l'eau, cette décomposition va jusqu'à la séparation de l'oxide pur; c'est ce qui arrive pour le nitrate de deutoxide de mercure.

On explique ordinairement ces décompositions en ad-

mettant que l'eau transforme le sel neutre en un sel acide et en un sel basique, de la même manière que l'acide nitrique décompose le minium en protoxide de plomb et en oxide puce de plomb; mais il s'en faut qu'on ait prouvé l'existence des sels acides obtenus par la décomposition de plusieurs sels neutres par l'eau. Dans la plupart des cas l'eau se charge d'une partie d'acide provenant de la décomposition du sel neutre; cette eau acidulée en dissout une partie, et si l'on vient à concentrer par l'évaporation cette dissolution, elle dépose ordinairement du sel neutre et plus rarement une combinaison double de sel neutre et d'acide hydraté. Souvent la quantité de sel neutre dissoute par l'acide est excessivement faible, quelquefois l'acide n'en dissout pas du tout, de sorte que toute la quantité d'oxide se trouve à l'état de sel basique.

L'explication la plus probable qu'on puisse donner à ces décompositions par l'eau me paraît être celle d'admettre que l'eau joue le rôle d'une base, qu'elle élimine l'oxide métallique, soit à l'état d'un sel basique, soit à l'état libre, et qu'elle se combine à l'acide pour former un hydrate. Cette explication est d'autant plus admissible, que depuis longtemps nous avons l'habitude de regarder les acides comme des combinaisons salines dans lesquelles l'eau remplace la base. Tout le monde sait quelle conséquence Graham, Berzélius et Liebig ont su tirer, pour la théorie générale de la Chimie, de cette manière de voir.

Ce sont en effet les sels dont les oxides métalliques ne sont pas doués de propriétés basiques très fortes qui sont décomposés par l'eau; les sels dont les oxides métalliques sont très basiques ne présentent pas ce phénomène.

Cette manière d'envisager le phénomène n'exclut pas une certaine analogie qui existe entre lui et le phénomène provenant de la décomposition du minium par l'acide nitrique en protoxide de plomb et en oxide puce de plomb ; mais, dans ce dernier, l'effet de la décomposition est dû à une cause opposée à celle qui agit dans le cas précédent : c'est l'acide puissant qui, dans une combinaison de protoxide et de peroxide de plomb, élimine le corps électro-négatif plus faible et se combine avec le corps basique.

L'eau joue le rôle d'une base dans plusieurs autres cas, et sépare quelquefois d'autres bases de leurs combinaisons ; mais comme elle est une base faible et en même temps volatile, ces cas ne sont pas très nombreux. Ainsi, quoique volatile, l'eau chasse de ses combinaisons l'oxide d'ammonium, qui est plus volatil qu'elle. Si l'on fait bouillir quelque temps une dissolution de sulfate d'ammoniaque, cette dissolution devient acide, et si l'ébullition a été faite dans une cornue, on recueille dans le récipient un liquide qui contient de l'ammoniaque libre. Il n'y a pas de doute qu'il ne faille attribuer ce phénomène à l'eau jouant ici le rôle d'une base, chassant l'oxide d'ammonium de sa combinaison avec l'acide sulfurique auquel elle s'unit elle-même ; et comme l'oxide d'ammonium ne peut pas exister à l'état libre, qu'il se décompose en eau et ammoniaque, l'apparition de l'ammoniaque dans le produit distillé s'explique facilement. A la vérité, la quantité de sulfate d'ammoniaque décomposée n'est pas considérable, mais elle ne peut pas être très forte si l'on réfléchit que l'oxide d'ammonium est une base puissante ; et si l'eau est en état de le chasser de ses combinaisons, ce n'est que parce qu'il est plus volatil qu'elle.

Cette explication de la décomposition de plusieurs sels par l'eau, appliquée à la théorie de la formation de l'éther, la rend très simple.

Berzélius et Liebig ont admis qu'on peut regarder l'éther comme une base, et cette opinion fut généralement adoptée, au moins en Allemagne.

On sait que les sels d'oxide d'éthyle (les éthers composés) sont décomposés plus ou moins facilement par les bases en présence de l'eau ; les bases se combinent à l'acide du sel de l'oxide d'éthyle, et cet oxide est mis en liberté à l'état d'hydrate (alcool). Mais la même décomposition est effectuée par l'eau, qui joue évidemment dans cette circonstance le rôle d'une base. Quelques combinaisons d'oxide d'éthyle sont décomposées aussi facilement par l'eau que par d'autres bases ; par exemple, l'éther oxalique est décomposé par l'eau en acide oxalique hydraté et en alcool. Pour que cette décomposition s'effectue, on n'a même pas besoin d'élever la température : la décomposition se fait à la température ordinaire et dans un temps assez court.

Mais le sulfate acide d'oxide d'éthyle lui-même, ou mieux, la combinaison du sulfate d'oxide d'éthyle avec l'acide sulfurique hydraté, dissous dans l'eau, subit une décomposition analogue ; celle-ci s'effectue à la température ordinaire, plus vite par l'ébullition ; le résultat de la décomposition est d'une part de l'alcool, et d'autre part de l'acide sulfurique hydraté. On explique bien mieux cette décomposition en admettant que l'eau, jouant le rôle d'une base, sépare l'oxide d'éthyle de sa combinaison avec l'acide sulfurique ; l'oxide, au moment de sa séparation, s'unit à l'eau et se change en alcool.

Presque toutes les dissolutions des sulfovinates dans l'eau se décomposent, surtout à l'aide de la chaleur, de la même manière ; l'alcool et l'eau se volatilisent, et dans la dissolution reste une espèce de sel acide, une combinaison double, composée du sel neutre qui préexiste déjà dans le sulfovinate, et de l'acide sulfurique hydraté.

En chauffant l'acide sulfovinique en présence d'une petite quantité d'eau, on n'obtient plus d'alcool, mais de l'acide sulfurique hydraté et de l'oxide d'éthyle pur ou de l'éther. La quantité d'eau en présence n'est pas suffisante pour changer en alcool l'éther mis en liberté.

Quand on mélange l'alcool avec l'acide sulfurique hydraté, on forme de l'acide sulfovinique ou une combinaison de sulfate d'oxide d'éthyle neutre et d'acide sulfurique hydraté. Par la formation du sulfate d'oxide d'éthyle, deux atomes d'eau sont mis en liberté ; un atome vient de l'acide sulfurique hydraté, le second de l'alcool. En chauffant ce mélange, un atome d'eau chasse l'oxide d'éthyle de sa combinaison avec l'acide sulfurique, se combine avec lui et forme de l'acide sulfurique hydraté. Mais pourquoi, au moment de la séparation, l'oxide d'éthyle ne se combine-t-il pas avec l'eau pour former de l'alcool? Il y a assez d'eau présente pour séparer l'éther ; il ne faut qu'un atome d'eau, et dans la formation de l'acide sulfovinique même, en employant de l'alcool anhydre, on met en liberté deux atomes d'eau.

On sait que l'acide sulfurique peut se combiner à plus d'un atome d'eau pour former un hydrate. Outre l'hydrate ordinaire à un atome d'eau, nous en connaissons un autre qui peut être obtenu à l'état cristallisé et qui contient deux atomes d'eau. Cette combinaison correspond à un sulfate basique.

La tendance que possède l'acide sulfurique hydraté de se combiner à une plus grande quantité d'eau est très considérable, et nous nous servons de cette propriété dans nos laboratoires en diverses circonstances. C'est cette tendance qui empêche l'éther, dans la décomposition de l'acide sulfovinique, de s'emparer du second atome d'eau. Mais si l'on fait bouillir le mélange longtemps et d'une manière continue, l'acide sulfurique hydraté perd l'eau qu'il avait absorbée, et cette eau distille ensemble avec l'éther. On voit donc qu'en faisant bouillir un mélange d'acide sulfurique hydraté et d'alcool, l'éther distille avec l'eau; mais l'apparition de ces deux corps n'est pas le résultat d'une réaction seule, mais le résultat de deux réactions différentes qui s'effectuent l'une à côté de l'autre dans le mélange bouillant.

Ainsi, au commencement de l'opération, la quantité d'eau qui passe avec l'éther et l'alcool, celle de l'alcool qui se trouve dans le mélange et qui n'a pas été changée en acide sulfovinique est très petite, et elle reste dissoute dans l'éther alcoolique qui a passé à la distillation. La quantité d'eau va en augmentant lorsque l'on continue la distillation, la température devenant plus élevée, et lorsque la quantité du second hydrate d'acide sulfurique est devenue plus considérable.

Pour la préparation de l'éther on n'emploie jamais de l'alcool absolu, mais de l'alcool ordinaire. Il est donc clair que dans ce dernier cas, la quantité du second hydrate d'acide sulfurique doit augmenter de beaucoup. Nous savons, par les expériences de Liebig, Magnus et Marchand, que le second hydrate d'acide sulfurique ne forme pas, avec l'alcool à froid, de l'acide sulfovinique, mais seulement à une température élevée, et qu'alors si l'on fait

bouillir le mélange, il donne par la distillation de l'éther. Néanmoins, en employant de l'alcool ordinaire ou de l'alcool absolu, il y a toujours une partie qui n'est pas changée en acide sulfovinique, et cette partie distille à l'état d'alcool quand on vient à chauffer le mélange. Une autre partie d'alcool qui distille avec l'éther pendant la formation de ce dernier, peut prendre naissance au moment où l'éther et l'eau se forment ensemble et se combinent à l'état naissant. C'est de cette manière qu'il s'en forme quand on fait bouillir une dissolution d'acide sulfovinique pur avec beaucoup d'eau, ou qu'on décompose les éthers composés par l'eau et par les bases hydratées.

Cependant si, à cause de la tendance que possède l'acide sulfurique hydraté de se combiner à une plus grande quantité d'eau, il y a eu formation de l'éther, au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, cet éther mis en liberté ne se combinera plus à l'eau qui a été séparée par distillation de l'acide sulfurique hydraté. Nous savons que quand on traite l'éther par l'eau et même quand on l'y dissout, on ne forme pas d'alcool; une fois qu'on a séparé l'éther d'une combinaison d'oxide d'éthyle, il est impossible de le changer en alcool par l'eau : c'est seulement quand l'éther, à l'état naissant, est mis en contact avec l'eau, qu'il se combine avec lui et forme de l'alcool. La distillation simultanée d'éther et d'eau, d'un mélange bouillant d'alcool et d'acide sulfurique hydraté, nous prouve clairement que tous les deux doivent leur naissance à deux réactions différentes.

Du reste ce n'est pas un fait anomal qu'une base qui est capable de former un hydrate ne se combine cependant pas à l'eau quand elle est mise en contact avec ce liquide. La chimie inorganique nous présente une foule d'exem-

ples de cette espèce; ainsi l'on peut citer les oxides calcinés qui acquièrent par la chaleur un état de cohésion si grand, qu'ils résistent non-seulement à l'action de l'eau, mais même en partie ou totalement à l'action des acides. Les oxides calcinés qui possèdent cette propriété sont tous des bases peu énergiques, de même que l'éther, et celui-ci se rapproche encore davantage de ces bases par la difficulté de se combiner directement aux acides.

Mais il y a, même parmi les bases les plus énergiques, quelques-unes qui se comportent, vis-à-vis de l'eau, d'une manière analogue à l'éther. Si l'on sépare l'oxide de cuivre des dissolutions aqueuses des sels de cuivre à froid au moyen d'une base, l'oxide se précipite à l'état d'hydrate, et celui-ci perd son eau par une ébullition dans l'eau. Si on laisse cet oxide en contact avec l'eau, soit à une température élevée, soit à la température ordinaire, il ne se combine plus avec l'eau et reste à l'état anhydre.

Pour voir dans quelle période de la préparation de l'éther, pendant l'ébullition du mélange d'alcool et d'acide sulfurique, l'eau commence à distiller, M. Wittstock a entrepris, à ma prière, une série de recherches qu'il a eu la bonté de me communiquer.

On a mélangé deux livres d'acide sulfurique hydraté avec deux livres d'alcool absolu, et l'on a chauffé le mélange, placé dans une cornue, le plus promptement possible, jusqu'à l'ébullition; on a recueilli le produit distillé par portions, en refroidissant le récipient avec soin jusqu'au moment où la masse commençait à monter dans la cornue.

On a déterminé le poids absolu et le poids spécifique des produits, d'après l'ordre dans lequel ils ont été obtenus. Voici le résultat de ces expériences :

1er *produit.* 3 gros 50 grains.—Poids spécifique 0,776 (1).

Ce produit a été obtenu avant l'ébullition du mélange; les produits suivants furent obtenus une fois l'ébullition commencée.

2me. 3 onces 6 gros. — Poids spécifique 0,808;
3me. 3 onces 6 gros. — Poids spécifique 0,800;
4me. 3 onces 6 gros. — Poids spécifique 0,786;
5me. 3 onces 5 gros 50 grains.—Poids spécifique 0,776;
6me. 4 onces 1 gros 50 grains.—Poids spécifique 0,761;
7me. 1 once 7 gros 10 grains.—Poids spécifique 0,809;
8me. 1 once 2 gros.

Les cinq premiers produits distillés présentaient un liquide homogène, le sixième était composé de deux couches, l'une aqueuse, l'autre éthérée; la quantité d'eau qui fut séparée pesait 3 gros; le liquide éthéré possédait le poids spécifique cité plus haut. Le septième produit était composé, d'après son volume, de deux parties d'eau et de trois parties d'un liquide éthéré du poids spécifique cité plus haut. Le huitième produit ne consistait qu'en eau, que surnageait une couche très mince d'éther, colorée en jaune par l'huile douce de vin.

Les cinq premiers produits étaient composés d'éther mélangé d'alcool, qui n'a pas été changé en acide sulfovinique et qui a distillé avec l'éther. Le premier produit obtenu à une température basse contenait, à juger d'après son poids, beaucoup d'éther et peu d'alcool, ce qui est contraire à l'opinion généralement admise, qui suppose que l'éther ne se forme que pendant l'ébullition

(1) Tous les poids spécifiques cités dans le courant de ce Mémoire furent pris à la température de 14° Réaumur.

lu mélange. Les quatre produits suivants, à juger d'après eurs poids spécifiques, devenaient peu à peu plus éthérés et contenaient de moins en moins d'alcool : ce n'est que le sixième produit qui contenait une quantité d'eau telle, qu'elle a pu se séparer ; et cette quantité d'eau va en augmentant dans la suite de la distillation.

Les six premiers produits ne possédaient pas l'odeur de l'huile douce de vin ; le septième produit contenait de l'huile douce de vin et répandait l'odeur d'acide sulfureux. Les sept produits réunis possédaient, débarrassés d'eau, un poids spécifique de 0,788. On sait que la manière la plus avantageuse de préparer l'éther, découverte dans ces derniers temps, consiste à faire couler un filet continuel d'alcool dans un mélange bouillant d'alcool et d'acide sulfurique hydraté, et de faire arriver autant d'alcool qu'il y a d'éther qui passe dans le récipient. Plusieurs chimistes pensent que la présence de l'acide sulfovinique dans la préparation de l'éther n'est pas d'une nécessité absolue ; ils prétendent qu'il n'est pas indispensable que la formation de cet acide précède celle de l'éther, parce que dans la préparation de l'éther, citée tout-à-l'heure, le mélange bouillant possède continuellement une température de 140° cent., température à laquelle l'acide sulfovinique ne peut pas exister. Cependant là où le filet d'alcool froid touche le mélange, la température n'est pas de 140° ; à la vérité l'acide sulfovinique se décompose dans un espace de temps très court et prend la température du liquide bouillant. La préparation de l'éther d'après ce procédé consiste donc dans une formation et décomposition continuelle de l'acide sulfovinique.

C'est une opinion assez généralement répandue que la

production de l'éther d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique n'a lieu qu'en faisant bouillir le mélange, qui bout à une température assez élevée, environ 140° cent. Dans beaucoup de Traités de Chimie, on trouve qu'en chauffant un mélange d'alcool et d'acide sulfurique à une température qui ne va pas jusqu'à l'ébullition on n'obtient pas d'éther, mais de l'alcool aqueux.

Si cette opinion était exacte, elle serait tout-à-fait contraire à mon hypothèse; celle-ci ne pourrait plus alors expliquer d'une manière satisfaisante ce fait, que l'oxide d'éthyle se sépare à l'état d'hydrate à une température basse, et à l'état anhydre à une température élevée.

Mais cette opinion, généralement admise, est fondée sur une erreur manifeste, inexplicable. On peut obtenir de l'éther d'un mélange d'acide sulfurique hydraté et d'alcool absolu, en chauffant ce mélange dans un bain-marie dont il est inutile que la température soit portée au point d'ébullition de l'eau. Il n'est même pas nécessaire de faire usage d'alcool absolu: l'alcool aqueux de 90° Tralles, dans les circonstances citées plus haut, donne de l'éther.

Je dois à la complaisance de M. Wittstock une série d'expériences relatives à cette observation; voici le résultat :

I. On a mélangé à froid 15 onces d'alcool absolu avec autant d'acide sulfurique hydraté, et l'on a distillé le mélange à une température au-dessous de son point d'ébullition. On a recueilli le produit distillé, en refroidissant avec beaucoup de soin le récipient. On a noté la température à laquelle chaque produit a été obtenu.

1er *produit*. 1 gros 10 grains. — Poids spécifique, 0,817 obtenu entre 60° et 80° Réaumur;

2me. 3 onces 1 gros 10 grains. — Poids spécifique, 0,792 obtenu entre 90° et 93° Réaumur;

3me. 3 gros 57 grains. — Poids spécifique..... 0,772 obtenu entre 75° et 80° Réaumur.

4me. 2 onces 40 grains. — Poids spécifique..... 0,749 obtenu entre 90° et 95° Réaumur;

5me. 5 gros.

Quand le mélange a atteint la température de 90°, il commençait à bouillir légèrement. L'ébullition a cessé plus tard à cette température, mais l'éther continuait à se dégager du mélange chauffé sous forme de bulles, analogues à celles qui se dégagent, à la température ordinaire, d'un liquide chargé très fortement d'acide carbonique.

Ces expériences nous prouvent que l'éther se forme à des températures bien plus basses qu'on ne l'a généralement supposé. Le premier produit, quoique possédant une odeur très éthérée, n'était, comme le prouve le poids spécifique, que de l'alcool, qui n'a pas été changé en acide sulfovinique quand on l'a mélangé avec l'acide sulfurique.

On n'a pu en séparer de l'éther, ni par l'eau, ni par le chlorure de calcium. Les deuxième, troisième et quatrième produits consistaient principalement en éther qui a pu être séparé par un simple lavage à l'eau. Le cinquième produit contenait déjà de l'eau, un peu plus de la moitié de son volume; on n'a pas pris le poids spécifique du liquide éthéré surnageant. Le dernier produit passait très lentement, quoiqu'on portât quelquefois la température du mélange jusqu'à 100° Réaumur.

Ces mêmes expériences nous démontrent que l'éther qui se forme à des températures plus basses que celle qui est nécessaire pour porter le mélange à l'ébullition, est

bien plus pur, contient moins d'eau et d'alcool que l'éther obtenu en pleine ébullition. Une comparaison entre le poids spécifique cité tout-à-l'heure et ceux donnés plus haut le prouve clairement. A une température plus basse l'eau se dégage aussi plus tard; c'est pour cela qu'on n'a pu en remarquer que dans le dernier produit, ce qui prouve que l'eau et l'éther ne se dégagent pas simultanément.

II. Une seconde série d'expériences l'a prouvé d'une manière plus décisive, de sorte qu'il ne peut plus y avoir de doute que l'éther se dégage en abondance à la température de l'ébullition de l'eau.

On a mélangé à froid 17 onces d'alcool absolu (d'un poids spécifique de 0,792) avec 18 onces d'acide sulfurique hydraté, et l'on a distillé le mélange, en le chauffant dans un bain-marie dont la température n'atteignait souvent pas le point de l'ébullition de l'eau. Les quantités prises sont dans le rapport des poids atomiques des deux substances employées. On les a prises dans ce rapport, parce qu'il s'approche de celui qu'on emploie dans la préparation de l'éther, où l'on prend parties égales d'alcool et d'acide sulfurique, et en outre parce qu'on a voulu éviter un excès d'acide sulfurique.

Voici les résultats des expériences :

1er *produit.* 3 gros;
2me *produit.* 3 onces 6 gros. — Poids spécifique, 0,755;
3me *produit.* 3 gros. — Poids spécifique...... 0,745;
4me *produit.*........

Le premier produit consistait en éther encore presque entièrement pur; traité par une dissolution d'acétate de potasse, on en a séparé les deux tiers de son volume en éther. Le quatrième, et dernier produit contenait seul de l'eau qui formait une couche distincte, un peu moins de

la moitié du volume total; mais il distille si lentement, qu'il a fallu plusieurs heures pour en recueillir quelques gros. Le poids spécifique du deuxième produit, et principalement du troisième, montre que ces produits renferment de l'éther d'une pureté plus grande que celui qu'on obtient dans les préparations d'éther ordinaires.

III. Comme l'opinion que l'éther ne se dégage d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique que pendant l'ébullition est assez généralement admise, on a entrepris une nouvelle série d'expériences, en prenant de l'alcool ordinaire, tel qu'il est employé dans la préparation de l'éther.

On a mélangé une livre d'alcool, à 90° Tralles, avec une livre d'acide sulfurique hydraté, et l'on a distillé le mélange, en le chauffant dans un bain d'eau. Voici les résultats des expériences :

1er produit. 4 gros 36 grains.—Poids spécifique. 0,833;
2me. 2 onces 4 gros 20 grains.—Poids spécifique. 0,787;
3me. 4 gros 50 grains.—Poids spécifique....... 0,789;
4me. 5 gros 17 grains.—Poids spécifique..... 0,789;
5me................

Le premier produit n'était composé que d'alcool, comme le prouve suffisamment le poids spécifique. Les produits suivants contenaient beaucoup d'éther. Le cinquième et dernier produit seul contenait de l'eau; sur un gros de liquide, le quart consistait en eau qui formait une couche séparée. Pour obtenir cette petite quantité de liquide, il a fallu chauffer le mélange pendant 5 heures.

L'éther qu'on obtient d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, à la température de l'eau bouillante, est, comme on peut bien le prévoir et comme le prouvent d'ailleurs

les poids spécifiques, bien plus pur quand on emploie de l'alcool absolu que quand on emploie de l'alcool ordinaire. L'éther obtenu de l'alcool aqueux contient plus d'alcool que l'éther obtenu de l'alcool absolu, parce que, en mélangeant l'alcool ordinaire avec l'acide sulfurique, une plus petite quantité est changée en acide sulfovinique et il en reste davantage dans le mélange à l'état libre. D'après la théorie démontrée dans ce Mémoire, la partie de l'alcool qui est changée en acide sulfovinique est la seule capable de donner de l'éther, qui distille ensemble avec l'alcool libre, quand on vient à chauffer le mélange. Le fait que l'éther se produit déjà à la température de l'eau bouillante, quand on vient chauffer un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, est d'une grande importance pour la théorie de la formation de l'éther; on obtient aussi par ce procédé l'éther bien plus pur, plus exempt d'eau, d'un poids spécifique inférieur à celui que présente l'éther obtenu pendant l'ébullition du mélange; mais on ne peut pas faire usage de ce procédé pour la préparation de l'éther, parce que ce liquide passe trop lentement à la distillation.

Il y a cependant un fait qu'on ne peut pas expliquer d'une manière satisfaisante par la théorie que je propose. Si l'eau se comporte vis-à-vis l'oxide d'éthyle comme une base, et le sépare de ses combinaisons, il paraît étonnant que les bases plus énergiques que l'eau ne puissent pas opérer cette séparation avec plus de facilité que l'eau elle-même. Ainsi, l'on peut traiter les dissolutions des sulfovinates de potasse ou de soude par un excès de potasse caustique, sans que la potasse puisse éliminer l'oxide d'éthyle. De même, les sels des terres alcalines ne sont pas décomposés par un excès de bases.

Il paraît cependant qu'il y a une différence entre la ma-

nière de se comporter de la combinaison double d'acide sulfurique hydraté et de sulfate d'oxide d'éthyle et les autres sulfovinates. Ce fait, du reste, n'est pas isolé; il a ses analogues. Ainsi l'eau peut décomposer beaucoup de sels d'oxide d'antimoine, et séparer ce dernier de ses combinaisons à l'état de sels basiques, et elle ne peut cependant pas décomposer les combinaisons d'oxide d'antimoine avec l'acide tartrique et avec plusieurs autres acides organiques non volatils. Dans l'ancien procédé de préparation de l'éther, on distillait l'éther d'un mélange de parties égales d'acide sulfurique et d'alcool. Dans ce mélange, il y a au commencement trop d'alcool; dans le courant de l'opération, au contraire, à mesure que l'alcool se change en éther et disparaît, l'acide sulfurique devient de plus en plus prédominant : il élève le point d'ébullition du liquide, et bientôt la température devient si élevée, que l'éther mis en liberté, est lui-même décomposé, d'abord en une combinaison double de sulfate d'oxide d'éthyle et de sulfate d'éthérole (huile douce de vin), et enfin, quand la quantité d'acide est devenue encore plus considérable, et que la température s'est élevée encore davantage, il est changé en gaz oléfiant.

La transformation de l'éther en huile douce de vin et en gaz oléfiant, à une température élevée et en présence d'un excès d'acide sulfurique, n'est pas, comme on serait tenté de le croire en comparant la composition de l'éther avec celle de ces substances, l'effet d'une simple soustraction d'eau; car dès que des traces d'huile douce de vin apparaissent dans la distillation de l'éther, des traces correspondantes d'acide sulfureux se dégagent; la quantité de ce gaz augmente quand on voit apparaître le gaz oléfiant. La formation de l'acide sulfureux est donc dans un certain rapport avec la formation de l'huile douce de vin et

du gaz oléfiant. Comme la formation de ces deux substances a lieu à une température élevée, surtout celle du gaz oléfiant, il n'y a pas de doute qu'ils sont le résultat d'une réaction de l'acide sulfurique sur l'éther, analogue à celle que l'acide sulfurique exerce sur toutes les substances organiques à une température élevée. L'acide sulfurique, réagissant sur les matières organiques, se change en acide sulfureux et se colore en noir par la présence d'un corps charbonneux; le même phénomène se présente dans la distillation de l'éther, si elle est poussée jusqu'à la production de l'huile douce de vin et du gaz oléfiant. La formation du corps carboné qui se sépare dans cette réaction, et qui a été examiné, dans ces derniers temps, par Erdmann et Lose, est en connexion avec celle de l'acide sulfureux, de l'huile douce de vin et du gaz oléfiant; la formation de tous ces corps est le résultat d'une réaction qui n'a rien de commun avec la réaction simple qui s'accomplit dans la production de l'éther.

C'est pour cela que l'éther obtenu au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique à une basse température est exempt d'huile douce de vin. On n'a pu découvrir des traces d'huile douce de vin, non-seulement dans les produits éthérés obtenus en chauffant le mélange au bain-marie, mais même dans les produits obtenus en chauffant le mélange à une douce chaleur dans un bain de sable. Les derniers produits obtenus dans la distillation paraissaient même en être exempts; cependant en évaporant des quantités un peu notables sur du papier brouillard, on a pu découvrir par l'odorat des traces minimes d'huile douce de vin; mais il y en avait si peu, que des personnes qui ne connaissaient pas bien l'odeur de l'huile douce de vin ne pouvaient pas la reconnaître de cette manière. Le résidu

de la cornue après la distillation, quoique coloré, l'était cependant très faiblement; il ressemblait par la couleur à l'huile de vitriol qu'on rencontre dans le commerce. Il ne répandait pas du tout l'odeur d'acide sulfureux et l'on ne remarquait pas de traces du corps carboné. On voit donc que la réaction qui donne naissance à l'huile douce de vin, en chauffant le mélange destiné à la préparation de l'éther, commence à la température de l'eau bouillante; mais il faut que cette température soit longtemps prolongée pour obtenir des quantités d'huile douce de vin à peine appréciables. Quand on prépare l'éther en chauffant le mélange d'acide sulfurique et d'alcool au bain-marie, on obtient, comme le prouvent les résultats cités plus haut, moins d'éther que ne l'indique la quantité d'alcool employée, mais aussi le résidu de la cornue pèse davantage Dans les deux dernières séries d'expériences, dans lesquelles on a obtenu l'éther en chauffant le mélange au bain-marie, sur 17 onces d'alcool absolu et 18 onces d'acide sulfurique, le résidu pesait 27 onces, le produit alcoolo-éthérique recueilli, 4 $\frac{1}{2}$ onces. (La perte se compose en partie d'eau recueillie et dont la quantité n'a pas été déterminée, d'éther qui s'est volatilisé, et dont la quantité ici fut d'autant plus considérable, qu'il est plus volatil quand il est pur, et en partie de la perte qui résulte en transvasant le liquide d'un vase à l'autre.) En employant 1 livre d'alcool aqueux et 1 livre d'acide sulfurique le résidu pesait 26 $\frac{1}{2}$ onces, le produit distillé 4 onces et quelques gros (la perte consistait en partie dans l'eau recueillie et dont la quantité ne fut pas déterminée d'une manière exacte). Dans les deux cas, outre l'eau, il a dû rester de l'éther avec l'acide sulfurique, à l'état d'acide iséthionique ou peut-être aussi à l'état d'acide éthionique.

Il est possible que les produits qui se forment en même temps que l'éther quand on continue la distillation trop longtemps et à une température élevée, et qui sont la substance charbonneuse, l'acide sulfureux, l'huile douce de vin et enfin le gaz oléfiant, ne doivent pas leur naissance à une décomposition directe de l'éther, mais à la décomposition de l'acide iséthionique par un excès d'acide sulfurique aidé d'une température élevée.

On sait qu'on évite en grande partie la formation de ces produits en préparant l'éther d'après le nouveau procédé, en remplaçant l'éther qui s'en va par la distillation, par une quantité égale d'alcool. On évite par ce moyen la réaction qu'exercerait un excès d'acide sulfurique à une température élevée sur l'alcool ou mieux sur l'acide iséthionique.

Quand on cherchait à expliquer la formation de l'éther par une soustraction de l'eau au moyen de l'acide sulfurique, on pouvait faire à cette explication une objection bien fondée, et qui consistait à dire : pourquoi d'autres corps aussi avides d'eau que l'acide sulfurique, tels que la potasse caustique, le chlorure de calcium, ne sont-ils pas en état de changer l'alcool en éther? Mais cette objection tombe d'elle-même depuis qu'on sait que l'éther se forme non par la soustraction de l'eau, mais par la décomposition de l'acide sulfovinique.

Si l'on admet que l'éther est une base, aucune des théories existantes sur la formation de l'éther ne peut expliquer d'une manière satisfaisante ce phénomène bizarre, pourquoi une base est chassée d'un liquide fortement acide par un acide énergique. On ne peut expliquer ce phénomène que par la théorie que je propose, et qui est basée sur l'analogie que présente la séparation de l'éther

de l'acide sulfovinique, avec la décomposition de beaucoup de sels inorganiques par l'eau, et sur l'analogie que présente l'éther avec une série d'oxides qui ne se combinent pas du tout ou au moins difficilement avec les acides.

Il me paraît très important pour la chimie organique de chercher à expliquer les réactions qu'elle présente, d'une manière analogue aux réactions de la chimie inorganique. C'est aux efforts de Berzélius, Liebig, Dumas, que la chimie organique doit ses plus beaux travaux ; ils ont suivi cette route en partant souvent de points de vue opposés. Il est sans contredit d'une grande utilité, dans une science sans bornes, comme la chimie et surtout la chimie organique, d'attribuer d'abord la cause de tous les phénomènes qui se trouvent isolés, pour lesquels on n'a pas encore d'analogues, et qui apparaissent par cela même comme extraordinaires, à une force commune ; il vaut mieux ne pas expliquer du tout une réaction dans l'état présent de la science que de l'expliquer d'une manière forcée. Il est clair cependant que plus le nombre des phénomènes de cette espèce diminue, plus aussi la science fait de progrès.

C'est en partant de ce point de vue, que j'ai tâché d'expliquer une réaction de la chimie organique, qui attire depuis si longtemps l'attention des chimistes, en la comparant aux réactions que nous présente la chimie inorganique. Si l'explication que je donne ne satisfait pas tout le monde, on excusera au moins le desir que j'ai eu de donner une théorie probable.

J'ai appliqué la théorie proposée seulement à la formation de l'éther au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, mais on peut aussi l'appliquer sans difficulté à la formation de l'éther avec un mélange d'alcool

et d'acide phosphorique ou arsénique. Je laisse à décider s'il faut expliquer la formation de l'éther quand on traite l'alcool par l'acide fluoborique, par le chlorure de zinc et par d'autres chlorides, soit en supposant qu'il se fait une simple soustraction d'eau par ces substances, soit en admettant que ces corps forment avec l'alcool, à la température ordinaire, des combinaisons analogues à l'acide sulfovinique, combinaisons qui sont décomposées par l'eau à une température élevée comme les sulfovinates. Je pense que la dernière explication est la plus probable.

MÉMOIRE

Sur la précipitation de quelques oxides métalliques par l'eau;

PAR M. HENRI ROSE.

Traduit de l'allemand par PHILIPPE WALTER.

Dans le précédent Mémoire j'ai comparé la formation de l'éther au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool à la décomposition de plusieurs sels inorganiques par l'eau; j'ai tâché de démontrer que c'est l'eau qui joue dans ce cas le rôle d'une base et sépare l'oxide d'éthyle ou l'oxide métallique, ce dernier ordinairement à l'état de sel basique.

Les sels inorganiques que je citais alors comme exemples sont ceux formés par les oxides de bismuth, de mercure et d'antimoine. Ces sels subissent la décomposition par l'eau déjà à la température ordinaire, tandis que l'éther n'est séparé d'un mélange d'alcool et d'acide sulfu-

rique ou de l'acide sulfovinique qu'à une température élevée.

On trouve cependant parmi les bases inorganiques moins énergiques un grand nombre qui ne sont séparées de leurs acides par l'eau qu'à une température élevée; cette circonstance rend la décomposition de ces sels par l'eau encore plus comparable à ce qui se passe dans la formation de l'éther.

Dans ce nombre il faut citer en première ligne le peroxide de fer, qui est précipité par l'eau à une température élevée de la plupart de ses dissolutions neutres à l'état d'un sel basique. Plus la dissolution du sel de peroxide de fer est étendue, mieux le peroxide de fer se précipite et plus la température à laquelle la précipitation commence est basse ; de sorte que, d'après Scheerer, si la liqueur est étendue jusqu'à un certain degré, on ne trouve presque plus de fer dans la dissolution, la totalité s'est précipitée à l'état de sel basique. Comme les bases plus énergiques ne sont pas précipitées par l'eau, même à la température de l'ébullition, on s'est servi de cette propriété du peroxide de fer pour le séparer des oxides de nickel, de cobalt et d'autres oxides métalliques. On peut même séparer par ce moyen le peroxide de fer de l'alumine qui lui ressemble tant par ses propriétés, mais qui est une base bien plus énergique. Ce procédé de séparation du peroxide de fer de l'alumine par l'eau à une température élevée est d'une grande importance pour l'industrie, parce qu'il permet dans la fabrication de l'alun de se débarrasser du peroxide de fer par une simple ébullition ; on le sépare plus facilement de l'alumine que le protoxide de fer, dont la présence est malheureusement bien plus nuisible dans cette fabrication, malgré que le peroxide de fer forme avec l'acide sul-

furique et l'alcali un alun qui a la même composition que l'alun à base d'alumine, qui est isomorphe avec lui et peut par suite cristalliser avec ce dernier en toutes proportions.

Beaucoup d'autres bases se comportent de la même manière que le peroxide de fer, mais elles sont toutes, comme le peroxide de fer, des bases faibles. De la même manière se comportent aussi plusieurs substances qui jouent le rôle de bases vis-à-vis des acides énergiques et le rôle d'acides vis-à-vis les bases fortes, et qui souvent sont placées dans la classe des acides. Ces substances sont la zircone, la thorine, l'oxide de cérium, l'oxide d'étain, l'acide titanique, l'acide tantalique, l'acide tellureux, on pourrait y ajouter l'acide molybdique, l'acide tungstique et l'acide vanadique. Plusieurs combinaisons de ces oxides avec les acides peuvent se dissoudre dans l'eau froide, et se précipitent de cette dissolution à l'état d'oxide ou de sel basique par l'ébullition.

Plusieurs des oxides précipités de cette manière acquièrent après la précipitation par l'ébullition des propriétés qu'ils n'avaient pas avant d'être dissous dans les acides et avant leur précipitation de cette dissolution. Ils se distinguent par leur indifférence plus prononcée, ils se dissolvent difficilement dans les acides ou ne se dissolvent pas du tout, même en employant l'acide à l'état très concentré. Parmi ces acides, on distingue l'acide titanique, l'acide stannique et beaucoup d'autres. Cette manière de se comporter présente quelque analogie avec celle de l'éther, qui, une fois séparé par l'ébullition d'un mélange contenant l'acide sulfovinique, ne paraît plus pouvoir se combiner directement avec les acides pour former des sels.

DE L'ACIDE NITRO-BENZOÏQUE;

PAR M. G.-J. MULDER.

(*Journal für praktische Chemie*, tome XIX, page 362.)

L'acide benzoïque, traité par un excès d'acide nitrique bouillant, s'y dissout en prenant une couleur rouge et en dégageant du bioxide d'azote. Si l'on maintient l'ébullition pendant plusieurs heures, la formation du gaz diminue constamment, cesse enfin et la coloration disparaît. La dissolution refroidie laisse déposer peu à peu des cristaux qui ont l'apparence de l'acide benzoïque. Enfin la masse entière se convertit en cristaux; on la traite par de l'eau bouillante, et en faisant cristalliser plusieurs fois, on obtient un nouvel acide auquel j'ai donné le nom d'acide nitro-benzoïque, à cause de son origine et de sa composition.

On obtient le même acide en traitant d'autres substances par l'acide nitrique; ce sont celles qui, comme on le croyait naguère, donnaient de l'acide benzoïque par le même traitement. Cet acide benzoïque présumé n'est autre que l'acide nitro-benzoïque.

On doit cependant remarquer que beaucoup de substances qui donnent de l'acide nitro-benzoïque commencent par donner de l'acide benzoïque, qui est attaqué par l'action ultérieure de l'acide nitrique. L'huile de cannelle ou l'acide cinnamique, par exemple, traités par l'acide nitrique, fournissent d'abord de l'acide benzoïque, selon les expériences de M. Dumas. Mais la production de l'acide nitro-benzoïque est d'autant plus facile que

l'acide nitrique est plus concentré, de manière que l'acide dilué suffit ou plutôt doit être seul employé quand on veut obtenir l'acide benzoïque.

M. Plantamour a attiré depuis peu l'attention des chimistes sur un nouvel acide qu'il a découvert dans l'action de l'acide nitrique sur l'acide cinnamique (*Annalen der Pharmacie*, v. XXX, p. 349). Les quantités de charbon et d'hydrogène que M. Plantamour a trouvées dans son analyse sont absolument les mêmes que celles fournies par l'acide nitro-benzoïque obtenu par l'acide benzoïque. Une expérience plus directe sur l'acide obtenu avec l'acide cinnamique m'a prouvé que l'acide de M. Plantamour contient de l'azote et qu'il est identique avec l'acide nitro-benzoïque. Il est très facile d'obtenir l'acide nitro-benzoïque parfaitement pur; on le dissout dans l'eau chaude, et par le refroidissement il se dépose des cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. Celui qu'on obtient par l'acide cinnamique est plus difficile à purifier que celui que l'on prépare avec l'acide benzoïque. Sa composition a été déterminée par l'analyse de l'acide pur et par celle du sel d'argent chauffés tous les deux à 100°. Le sel d'argent a été préparé en précipitant le nitro-benzoate d'ammoniaque par le nitrate d'argent.

I. 0,224 d'un sel d'argent desséché à 100° et préparé avec un acide provenant de l'huile d'acacia ont donné 0,250 d'acide carbonique et 0,035 d'eau;

0,105 du même sel ont donné 0,041 d'argent métallique = 39,05 pour cent.

II. 0,393 d'un sel d'argent préparé avec l'acide benzoïque ont donné 0,440 d'acide carbonique et 0,050 d'eau;

0,2565 ont donné 0,0995 d'argent = 38,80 pour cent.

III. 0,442 d'un autre sel d'argent préparé par l'acide

benzoïque ont donné 0,500 d'acide carbonique et 0,060 d'eau;

0,461 ont donné 0,179 d'argent = 38,83 pour cent;

0,728 ont donné $87^{c.c.}$ à $17^{o},25$ et à la pression de 764^{mm} d'azote avant l'essai; après l'essai ils ont donné $118^{c.c.}$ à $27^{o},35$ et à la pression de $764^{m},1$.

IV. 0,436 d'un troisième sel d'argent, préparé avec l'acide benzoïque, ont donné 0,493 d'acide carbonique et 0,063 d'eau;

0,245 ont donné 0,095 d'argent ou 38,78 pour cent.

	I.	II.	III.	IV.	Atomes.		En centièmes.
Carbone......	30,99	30,96	31,27	31,27	14	1070,12	31,03
Hydrogène....	1,73	1,42	1,51	1,63	8	49,92	1,45
Azote.........			5,06		2	177,04	5,13
Oxigène.......			20,53		7	700,00	20,30
Oxide d'argent.	42,04	41.67	41,69	41,65	1	1451,61	42,09
						3448,69	

I. 0,448 de l'acide préparé par l'acide benzoïque, et desséché à 100°, ont donné 0,904 d'acide carbonique et 0,132 d'eau.

II. 0,554 d'une autre préparation ont donné 1,024 d'acide carbonique et 0,153 d'eau;

0,613 ont donné avant l'essai 94^{cc} d'azote à 17° et à la pression $759^{mm},7$, après l'essai 134^{cc} à 16,75 et $762^{mm},3$.

III. 0,413 d'une troisième préparation ont donné 0,762 d'acide carbonique et 0,111 d'eau.

L'azote obtenu au moyen de la combustion par l'oxide de cuivre était au carbone comme 19 à 266 ou 1 à 14.

	I.	II.	III.	Atomes.		Calcul.
Carbone........	51,22	51,11	51,02	14	1070,12	50,73
Hydrogène......	3,00	3,07	2,99	10	62,40	2,96
Azote...........		8,27	8,44	2	177,04	8,39
Oxigène		37,55	37,55	8	800,00	37,92
					2109,56	

On peut le sublimer dans une atmosphère de chlore sans qu'il subisse d'altération. En dissolvant l'acide sublimé dans une dissolution de chlore dans l'eau, les cristaux qui se forment alors possèdent les mêmes propriétés qu'avant cette opération, ils ne contiennent pas de chlore; mais pendant l'évaporation, on s'aperçoit d'une légère odeur de nitro-benzine. L'acide pur, même après sa sublimation, se décompose par l'ébullition, devient noir et dégage des produits gazeux inflammables.

L'acide nitro-benzoïque se dissout dans l'acide nitrique concentré sans se décomposer; par le refroidissement il s'en sépare sous forme de petits cristaux. L'acide chlorhydrique le dissout à la chaleur de l'ébullition, il cristallise par le refroidissement. L'acide sulfurique, à la température ordinaire, le dissout sans le colorer. En chauffant la dissolution, une petite partie d'acide se sublime; à une température qui se rapproche du point d'ébullition de l'acide sulfurique, la dissolution prend une belle couleur rouge. Une pâte formée d'acide sulfurique et d'acide nitro-benzoïque et chauffée modérément, fond sans se colorer; en élevant la température, elle prend une couleur rouge intense, sans qu'il se dégage de gaz. Si après avoir cessé de chauffer, on mêle le liquide chaud et épais avec une grande quantité d'eau, la liqueur prend une couleur rouge et il s'en sépare des flocons gris qu'on enlève par la filtration: c'est de l'acide non altéré. Le liquide filtré et saturé par du carbonate de baryte, prend une couleur brun clair. En séparant le sulfate de baryte et évaporant, on obtient une nouvelle combinaison sous la forme de cristaux cornés; je ne l'ai pas examinée avec assez d'attention pour pouvoir en faire une description complète.

L'acide nitro-benzoïque est un acide puissant; il se combine facilement avec les bases et sépare plusieurs acides de leurs sels.

Les nitro-benzoates sont généralement solubles dans l'eau et l'alcool; ils cristallisent, détonent par la chaleur, et donnent de la nitro-benzine par une chaleur modérée, mais en noircissant; on les prépare directement ou bien par double décomposition.

Nitro-benzoate de chaux. — L'acide nitro-benzoïque, bouilli avec de la craie en suspension dans de l'eau, chasse l'acide carbonique; la liqueur filtrée et évaporée donne des cristaux blancs et peu brillants. Le sel, desséché à l'air libre, ne perd rien à 120°; à 190° il est encore blanc et perd 2 atomes d'eau; la perte commence à 130°.

0,515 ont perdu à 132°, 0,047 ou 9,14 pour 100;
0,221 ont perdu à 190°, 0,020 ou 9,05 pour 100;
0,197 ont donné 0,067 de sulfate de chaux ou 14,02 de chaux pour 100.

En calculant d'après la formule

$$C^{14}H^{8}N^{2}O^{7} + CaO + 2Aq,$$

on obtient

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Chaux...........	14,02	1	13,81,
Eau.............	9,05	2	8,73,
Acide anhydre.....	76,93	1	77,46.

En chauffant le sel à une température qui dépasse 190°, il fond, noircit, dégage l'odeur de la nitro-benzine et finit par détoner.

En chauffant l'acide nitro-benzoïque avec un excès de chaux, il noircit et donne des produits inflammables sans produire de nitro-benzine.

Nitro-benzoate de baryte. — On prépare ce sel abso-

lument de la même manière que celui de chaux. On obtient de beaux cristaux en laissant refroidir une dissolution chaude; les eaux-mères évaporées en donnent une nouvelle quantité. Les cristaux possèdent un très grand éclat, qu'ils ne perdent pas entièrement par la dessiccation.

Le sel de baryte desséché comme le sel de chaux, perd de l'eau à 80° ; à 100° la perte est constante, et de 100 à 150°, il n'apparaît aucun phénomène.

0,287 ont perdu en tout 0,040,

0,192 ont donné 0,083 de sulfate de baryte.

Il est donc composé de

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Baryte...........	28,37	1	28,05
Eau.............	13,94	4	13,22
Acide anhydre....	57,69	1	58,73

ou

$$C^{14} H^{8} N^{2} O^{7} + BaO + 4Aq.$$

Le sel de baryte, comme le sel de chaux, noircit par la chaleur, donne de la nitro-benzine et prend feu en détonant.

Nitro-benzoate de strontiane. — Il se prépare comme le précédent; en évaporant la dissolution jusqu'à pellicule, elle donne des cristaux en forme de barbe de plumes, réunis en faisceaux, mais peu brillants. Desséchés comme les précédents, 0,525 ont perdu, de 80 à 85°, 0,009 d'eau; de 85 à 120°, 0,010; enfin, à 130°, une nouvelle quantité de 0,031. En poussant la température à 150°, ils n'ont plus rien perdu. La perte totale des 0,525 s'élève donc à 0,050 ou 9,52 pour 100.

0,147 ont donné 0,056 de sulfate de strontiane ou 22,16 de strontiane, en centièmes:

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Strontiane........	22,16	2	22,13
Eau.............	9,52	5	9,61
Acide anhydre....	68,32	2	68,61

ou

$$C^{14}H^{8}N^{2}O^{7} + SrO + 2\frac{1}{2}\,Aq.$$

D'après ces faits, il perd $\frac{1}{2}$ atome à 80°; $\frac{1}{2}$ à 120°, et enfin, $1\frac{1}{2}$ à 130°.

Nitro-benzoate de potasse.— On prépare ce sel directement, et, suivant le degré de concentration des liqueurs, on obtient des petits cristaux ou bien une masse uniforme ayant l'aspect du savon. Ce sel, chauffé sur une plaque de platine, commence par se fondre, lance des étincelles, se divise très rapidement en branches noires et tortues qui ont une longueur de 3 à 4 pouces; en même temps il donne une très grande quantité de nitro-benzine.

Nitro-benzoate de soude. — On le prépare aussi directement; il est déliquescent, cristallise très difficilement en petites croûtes; il se comporte comme le sel de potasse quand on l'expose à la chaleur.

Nitro-benzoate d'ammoniaque. — On le prépare en évaporant une dissolution de l'acide dans l'ammoniaque; il cristallise en aiguilles blanches, qui possèdent quelque éclat. En le sublimant sur une lame de platine, il donne de la nitro-benzine, en le chauffant avec précaution, il ne se décompose pas.

Le sel ammoniacal, tel qu'on l'obtient en saturant l'acide, perd de l'ammoniaque et ne cristallise qu'au bout de quelques jours; le sel cristallisé est acide.

0,525 ont donné 0,909 d'acide carbonique et 0,194 d'eau.

6..

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone	47,88	28	48,20
Hydrogène	4,11	26	3,80
Azote		6	11,96
Oxigène		16	36,04

ou $2\,(C^{14}H^{10}N^{2}O^{8}) + N^{2}H^{6}$.

0,861 d'acide nitro-benzoïque desséchés dans un courant d'air sec et traités par un courant de gaz ammoniac sec, ont augmenté de 0,052 après les avoir soumis à un nouveau courant d'air froid; cette quantité équivaut à un atome d'ammoniaque pour un atome d'acide. Un courant d'air à 100° réduisit l'absorption de 0,052 à 0,032. Cette quantité resta constante. On en déduit :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Ammoniaque	4,92	1	4,84
Acide anhydre	95,08	2	95,16

C'est donc un sel acide qui se forme dans cette circonstance.

Nitro-benzoate de zinc.—En versant une dissolution de sulfate de zinc dans un nitro-benzoate d'ammoniaque avec excès d'acide, il se forme un précipité gélatineux, qui est un sel basique. Après avoir filtré pour séparer ce sel, la dissolution limpide fournit par l'évaporation des cristaux mamelonnés de la composition suivante :

0,462 on perdu 0,086 d'eau à 140°. La perte commence à 53°, et à 60° elle est complète.

0,213 ont donné 0,068 de sulfate de zinc ou 16 pour 100 d'oxide.

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Oxide de zinc	16,00	1	16,42
Eau	18,61	5	18,34
Acide anhydre	65,39	1	65,24

La composition du sel de zinc est donc

$$C^{14}H^{8}N^{2}O^{7} + ZnO + 5 Aq.$$

0,085 du sel basique, desséché à 130°, ont donné 0,046 d'oxide de zinc.

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Oxide de zinc..........	51,8	4	52,9
Acide anhydre..........	48,2	1	47,1

Peut-être la composition du sel de zinc varie-t-elle d'après les quantités du sel de zinc et du sel ammoniacal mis en présence.

Nitro-benzoate de fer. — L'acide nitro-benzoïque ne dissout pas l'oxide rouge de fer. Pour obtenir le sel de fer, il faut verser une dissolution de chlorure de fer dans une dissolution bouillante d'acide nitro-benzoïque. Il se précipite alors sous la forme d'une poudre volumineuse incarnate, qu'on doit exprimer et sécher à l'air. Le sel ne se dissout pas même dans de l'eau bouillante. Il est anhydre, et à 135° il ne perd qu'un peu d'acide. Il est formé de 3 atomes d'acide et 1 atome d'oxide de fer.

0,197 ont donné 0,030 d'oxide de fer.

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Oxide de fer.............	15,23	1	16,67
Acide anhydre..........	84,77	3	83,33

On obtiendrait peut-être un sel neutre en précipitant le nitro-benzoate d'ammoniaque par un sel de fer.

Nitro-benzoate de manganèse.—Une dissolution acide de nitro-benzoate d'ammoniaque mêlée de sulfate de manganèse donne par l'évaporation des cristaux de nitro-benzoate de manganèse.

0,893 ont perdu, à 133°, 0,132 d'eau. La perte d'eau a commencé à 40° et a duré jusqu'à 70°; elle s'élevait alors à 0,064 ou 2 atomes. A 115° une nouvelle perte

s'est manifestée et elle a duré jusqu'à 133° : elle s'élevait à 0,068 ou 2 atomes. Le sel commence à jaunir à 115°.

0,235 ont donné 0,081 de sulfate de manganèse ou 16,23 pour 100.

	Expérience.	Atomes	Calcul.
Oxide de manganèse.....	16,23	1	15,42
	14,78	4	15,55
	68,99	1	69,03

Nitro-benzoate de plomb. — En précipitant une dissolution de sous-acétate de plomb par l'acide nitro-benzoïque, il se forme un précipité floconneux blanc, qui, échauffé à 100°, présente une composition analogue à celle qu'on obtient en précipitant l'acétate neutre par le nitro-benzoate de potasse ; ce dernier sel, lavé et desséché à 100°, donne des résultats identiques avec le premier. Ce sel est caractéristique et se représente par $5(C^{14}H^{8}N^{2}O^{7} + PbO) + PbO$. Les sels suivants ont été préparés par deux procédés différents.

I. 0,678 du sel préparé par le sous-acétate de plomb et desséché à 100°, ont donné 0,720 acide carbonique et 0,096 eau ;

0,519 ont donné 0,320 de sulfate de plomb. En le brûlant il noircit, donne de la nitro-benzine et détone comme de la poudre.

II. 0,439 du sel préparé par l'acétate neutre de plomb, ont donné 0,469 acide carbonique et 0,056 d'eau ;

0,398 ont donné 0,246 de sulfate de plomb.

Il suit de là :

	I.	II.	Atomes.	Calcul.
Carbone......	29,37	29,54	14	29,16
Hydrogène....	1,57	1,42	8	1,36
Azote.........			2	4,82
Oxigène.......			7	19,08
Oxide de plomb.	45,36	45,31	$1\frac{1}{5}$	45,60

Il paraîtrait, d'après ces faits, que pour obtenir un sel de plomb neutre, on ne peut pas laver le précipité. Cependant, en précipitant l'acétate neutre de plomb par le nitro-benzoate de potasse ou d'ammoniaque, comprimant fortement le précipité sans le laver, et se contentant de le dessécher, on l'obtient de la même composition.

On obtient deux sels différents en traitant le carbonate de plomb par l'acide nitro-benzoïque; le carbonate de plomb augmente considérablement de volume, il se dégage beaucoup d'acide carbonique. Le premier est insoluble et se présente sous la forme de flocons pesants et agglomérés; le second est soluble. Par le refroidissement, le liquide filtré laisse encore déposer une petite quantité de flocons; en évaporant alors on obtient le sel de plomb soluble.

Si l'on ajoute du sous-acétate de plomb à une dissolution saturée et bouillante d'acide nitro-benzoïque, il se forme d'abord un précipité qui se redissout ensuite; en continuant de verser l'acétate jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus, et laissant refroidir le liquide, il se forme rapidement, à commencer de 90°, des rosettes qui finissent par faire prendre la liqueur en masse: on les jette sur un filtre et on les comprime.

Une dissolution moins concentrée donne des cristaux mieux déterminés, qui ne se redissolvent plus comme les précédents, même quand la liqueur est bouillante. Par cette méthode on obtient un sel neutre.

0,521 de ce sel, desséché à 100°, ont donné 0,599 d'acide carbonique et 0,072 d'eau;

0,130 sel à 100° ont donné 0,073 sulfate de plomb.

	Expérience.	Atomes.	Calcul.	
Carbone	31,79	14	1070,12	31,55
Hydrogène ..	1,53	8	79,92	1,47
Azote........		2	177,04	5,22
Oxigène......		7	700,00	20,64
Oxide de plomb.	41,31	1	1394,50	41,12
			3391,58	

Le sel neutre est donc composé de

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Oxide de plomb	41,32	1	41,12
Acide anhydre	58,69	1	58,88

On obtient encore un sel de plomb qui a la même composition, en dissolvant le sel préparé par le sous-acétate de plomb dans l'acide acétique, et versant le liquide filtré dans une dissolution bouillante d'acide nitro-benzoïque. La dissolution acétique retient l'excès d'oxide de plomb et donne par l'évaporation des rosettes blanches, composées de sel neutre; elles ont toutes les propriétés du sel basique et se changent par le lavage en

$$5\,(C^{14}H^{8}N^{2}O^{7} + PbO) + PbO.$$

Nitro-benzoate de cuivre. — On obtient ce sel en versant une dissolution d'acétate de cuivre dans une dissolution chaude d'acide nitro-benzoïque; le sel de cuivre se dépose pendant le refroidissement sous la forme d'une poudre bleue.

Le sel, desséché à l'air libre, a donné les résultats suivants :

0,995 n'ont rien perdu avant 530°; alors il s'est sublimé un peu d'acide. La perte totale était de 0,055.

0,139 ont donné 0,026 d'oxide de cuivre.

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Oxide de cuivre.........	18,70	1	18,96
Eau..................	5,53	1	4,68
Acide anhydre..........	75,77	1	76,36

Nitro-benzoate d'argent. — Le sel qu'on obtient en précipitant une dissolution neutre de nitro-benzoate d'ammoniaque par le nitrate d'argent, est floconneux, et passe à travers les filtres quand on le lave. On doit exprimer le sel après la précipitation. Il est un peu soluble et cristallise en feuilles nacrées; il est anhydre et inaltérable à l'air. A 120° il se sublime un peu d'acide; le sel, qui d'abord était blanc, devient gris comme le benzoate et le succinate placés dans les mêmes circonstances; en élevant la température, le sel perd de plus en plus en acide; chauffé à 250° dans un appareil fermé, il fait explosion, donne des produits inflammables parmi lesquels on reconnaît de la nitro-benzine.

En le brûlant sur une lame de platine, il fond d'abord, dégage une forte odeur de nitro-benzine, se brûle sans explosion et laisse de l'argent métallique pour résidu.

On obtient une grande quantité de nitro-benzine en faisant l'expérience dans un appareil distillatoire et ménageant l'élévation de température. Le sel fond, devient noir, il distille une eau acide qui contient de l'acide nitrique et quelques gouttes oléagineuses. Il reste dans la cornue de l'argent métallique, de l'oxide d'argent et une substance noire qui se colore en rouge, en se dissolvant dans l'acide nitrique.

On obtient moins de produits inflammables avec la nitro-benzine, et l'on se met à l'abri des petites explosions en ménageant la distribution de la chaleur. On obtient de la nitro-benzine à l'état de pureté parfaite en séparant la

matière oléagineuse de l'eau acide du récipient, la lavant à l'eau et la distillant avec du carbonate de chaux et de l'eau; on se débarrasse ensuite de l'eau par le chlorure de calcium. Les propriétés de la nitro-benzine obtenue de cette manière sont absolument les mêmes que celles que M. Mitscherlich assigne à ce corps. On n'a pas dosé l'azote.

0,336 ont donné 0,709 d'acide carbonique et 0,123 d'eau.

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.............	58,35	12	58,93
Hydrogène...........	4,07	10	4,01
Azote................		2	11,37
Oxigène		4	25,69

C'est la composition que M. Mitscherlich assigne à la nitro-benzine.

Le sel d'argent se compose de

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Oxide d'argent.........	42,04	1	42,09
Acide anhydre.........	57,96	1	57,91

L'acide succinique n'est pas attaqué par l'acide nitrique concentré; après une longue ébullition l'acide a présenté le poids atomique et la composition ordinaire.

De l'état sous lequel existe l'urée dans l'urine;

PAR M. L.-R. LECANU.

—

Trois opinions fort différentes ont été émises, dans ces derniers temps, relativement à l'urée.

M. Persoz (*Introduction à l'étude de la Chimie molé-*

culaire, page 587) admet qu'elle ne préexiste pas toute formée dans l'urine, qu'elle s'y produit sous certaines influences, et spécialement sous celle de la chaleur, aux dépens des principes de ce fluide animal.

Il en donne pour preuve, qu'en exposant de l'urine à une température de — 13° à — 18°, on la voit se congeler de l'extérieur à l'intérieur, et laisser au centre de la masse un sirop incristallisable dans lequel l'acide nitrique ne forme aucun précipité, tandis qu'en la chauffant pendant quelques instants, avec la précaution d'en prévenir la concentration, elle devient susceptible de fournir en abondance du nitrate d'urée.

Suivant M. Morin (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LXI, page 1) l'urine contiendrait, au lieu d'urée, et à l'état de chlorure, un radical particulier formé de 2 atomes d'azote et de 4 d'hydrogène qu'il appelle urile, lequel, au contact de l'acide nitrique, perdrait son chlore, absorberait 1 atome d'oxigène, 2 atomes de carbone, et se convertirait en urée.

Cette opinion a eu pour point de départ ce fait observé par l'auteur : que l'urée brute de Fourcroy et de Vauquelin, c'est-à-dire celle qu'on obtient en évaporant la solution provenant du traitement par l'alcool concentré de l'extrait d'urine et faisant cristalliser (*Annales de Chimie*, tome XXXII, p. 86), donne avec le nitrate d'argent, étant dissoute dans l'eau, un précipité de chlorure dont la proportion dépasse de beaucoup celle qui provient des chlorures fixes qu'elle retient; sans qu'on puisse cependant attribuer l'excédant de chlorure argentique à la présence de l'hydro-chlorate d'ammoniaque dans la matière mise en expérience; puisque sa solution aqueuse, additionnée de sulfate de cuivre et de potasse caustique, se

maintient de couleur verte sans développer aucune odeur d'ammoniaque, contrairement à ce qui a lieu avec une solution d'urée mélangée de quelque peu d'hydro-chlorate d'ammoniaque.

Enfin MM. Ossian Henry et Cap pensent que l'urée existe dans l'urine à l'état de lactate. (*Journal de Pharmacie*, année 1839, page 133.)

En effet, disent-ils, si l'on ajoute à de l'urine préalablement évaporée en consistance de sirop, puis filtrée après refroidissement afin d'éliminer la majeure partie des sels, une certaine quantité d'alcool à 40°, il s'en précipite, sous forme de petits grains cristallins, acides et hygrométriques, du lactate d'urée; traités par l'alcool bouillant et l'hydrate de zinc, ces cristaux produisent du lactate de zinc insoluble dans l'alcool, et de l'urée soluble dans ce même véhicule.

Selon eux encore, de l'urine d'abord évaporée en consistance sirupeuse et filtrée, puis agitée avec du carbonate de chaux destiné à saturer l'excès d'acide qu'elle contient, et finalement concentrée jusqu'à l'apparition d'un nouveau dépôt salin, céderait, à un mélange de 2 parties d'alcool à 33° et de 1 partie d'éther, du lactate d'urée qu'on obtiendrait à l'état solide, présentant tous les caractères qui lui viennent d'être assignés, par la simple évaporation du dissolvant.

Ne pouvant concilier des opinions aussi opposées, non plus que les mettre en harmonie avec l'idée que la très grande majorité des chimistes s'est faite de l'état sous lequel l'urée existe dans l'urine, j'ai été curieux de répéter les expériences qui avaient conduit leurs auteurs à les émettre. Mes résultats ont été fort différents des leurs.

Première série d'expériences.

J'ai exposé à plusieurs reprises, pendant 18 à 24 heures, à un froid de 10 à 12 degrés centigrades, l'urine de la nuit de plusieurs individus dans un état parfait de santé. Chaque fois la masse congelée était rapidement divisée, puis placée dans un entonnoir en verre au-dessus d'une petit masse en coton, de manière à pouvoir recueillir la portion restée liquide. Toujours celle-ci a formé d'abondants cristaux lamellaires et nacrés de nitrate d'urée par l'addition de l'acide nitrique, un abondant dépôt grenu d'oxalate d'urée, par l'addition de l'acide oxalique, ajouté en quantités convenables. D'un autre côté, de l'urine mélangée avec la moitié de son volume d'acide nitrique, sans avoir subi l'action de la chaleur, a produit des lamelles de nitrate d'urée, après quelques heures d'exposition au froid.

En présence de pareils résultats et de la propriété bien connue que possèdent certaines urines malades de produire immédiatement, à la température ordinaire, un dépôt de nitrate d'urée par l'addition de l'acide nitrique; de la propriété aussi que possèdent toutes les urines normales de fournir également du nitrate d'urée lorsqu'on les a convenablement concentrées sous le récipient de la machine pneumatique, au moyen de l'acide sulfurique, on ne saurait, ce me semble, admettre, avec M. Persoz, que l'urée obtenue par le procédé généralement employé pour son extraction, ou par tout autre procédé exigeant comme celui-ci l'évaporation de l'urine au moyen du feu, est le produit de réactions déterminées par la chaleur entre les éléments de l'urine, et conséquemment s'autoriser de ses expériences pour révoquer en doute la préexistence de cette base.

Deuxième série d'expériences.

De l'urine évaporée au bain-marie, en consistance sirupeuse, a été délayée dans 5 ou 6 fois son volume d'alcool du commerce. On a filtré, puis concentré la solution alcoolique en sirop, toujours au bain-marie; on a laissé refroidir, on a séparé par décantation le liquide des cristaux qui s'en étaient déposés, on l'a évaporé à siccité, et l'on a traité le produit de son évaporation par l'alcool froid à 45°, lequel a laissé pour résidu une masse solide essentiellement formée de sulfates, d'hydro-chlorates, de phosphates et de lactates alcalins, plus quelque peu d'hydro-chlorate d'ammoniaque et d'urée que l'alcool à 45° bouillant lui pouvait enlever, et l'on a fait évaporer la nouvelle solution alcoolique.

Elle a fourni pour résidu une masse acide déliquescente, jaune rougeâtre, de consistance de miel, extrêmement soluble dans l'alcool, même à la température ordinaire, que son exposition à l'air sur un papier non collé a repartagé :

1°. En une matière que le papier a absorbée, et qui, reproduite en l'enlevant au papier au moyen de l'alcool, contenait, entre autres substances, de l'acide lactique libre, du lactate de potasse, de l'urée et de l'hydro-chlorate d'ammoniaque, ainsi qu'il était facile de s'en assurer par les procédés qui seront relatés plus loin ;

2°. En une masse blanche en partie aiguillée, en partie lamellaire, inaltérable à l'air, de saveur fraîche, volatile sans presque noircir sous forme de vapeurs blanches principalement composées de muriate et de carbonate d'ammoniaque, en laissant alors pour résidu des traces de sulfate, de muriate, de phosphate et de carbonate alcalin ;

Dégageant au contact de la potasse humide des vapeurs ammoniacales faciles à reconnaître à l'aide d'un tube imprégné d'acide hydro-chlorique non fumant, voire même à l'odorat, tandis que, dans les mêmes circonstances l'urée pure n'en dégage pas;

Soluble dans l'alcool à 45° froid, plus soluble encore dans cet alcool bouillant et s'en précipitant par le refroidissement, partie en cristaux irréguliers, partie en cristaux cubiques assez réguliers.

Très soluble dans l'eau distillée froide.

Versé dans une solution aqueuse, l'acide nitrique déterminait la formation de nombreuses lames de nitrate d'urée;

Le nitrate d'argent celle d'un abondant dépôt de chlorure argentique.

Le sulfate de cuivre additionné de potasse caustique colorait le mélange en bleu.

C'était évidemment un mélange de beaucoup d'urée, d'une petite quantité d'hydro-chlorate d'ammoniaque, de quelque peu de sulfate, d'hydro-chlorate, de phosphate et de lactate alcalins. Par des dissolutions dans l'alcool et des cristallisations répétées, on a fini par en obtenir : d'une part, en cristaux plus ou moins régulièrement cubiques, une combinaison d'urée et de sel ammoniac analogue à celle dont parle M. Dumas dans sa thèse de concours à la Faculté de médecine; d'autre part, en cristaux prismatiques, plus solubles dans l'alcool que la combinaison précitée, et tout-à-fait incolores de l'urée, que les caractères suivants permettaient de considérer comme très sensiblement pure. Elle se volatilisait sans laisser de résidu charbonneux ou salin; elle ne dégageait pas l'odeur d'ammoniaque au contact de la potasse humide.

Sa solution aqueuse, complétement neutre aux réactifs colorés, ne produisait aucune teinte bleue par son mélange avec le sulfate de cuivre et l'eau de potasse, troublait à peine, et parfois même ne troublait nullement le nitrate d'argent.

Il résulte des expériences de cette série, que, abstraction faite de toute autre considération, l'existence du chlorure d'urile ne saurait être admise d'après les données fournies par M. Morin, puisque la matière mise par lui en expérience renfermait de l'hydro-chlorate d'ammoniaque dont la présence explique très bien celle de ce sel dans le produit de sa distillation, et la formation du chlorure d'argent au contact du nitrate de cette base; puisque, de plus, l'urée, telle que nous la connaissons, peut en être extraite sans le secours de réactifs capables de décomposer ce prétendu chlorure d'urile, de manière à ce qu'il se convertit en urée.

Je dois, au reste, rappeler que son existence avait été déjà rendue grandement problématique par les observations de M. Dumas (*Thèse de concours* déjà citée), par celles de M. Guibourt (*Thèse de M. Bussy sur l'Urine*), et par ce que dit M. Robiquet (*Journal de Pharmacie*, page 186, année 1827) de la propriété que possède l'éther d'enlever de l'urée à l'extrait d'urine.

Troisième série d'expériences.

Après avoir concentré jusqu'aux sept huitièmes de son volume primitif une quantité indéterminée d'urine, j'ai séparé, au moyen d'un filtre en papier, le dépôt qui s'y était formé, et dans le liquide très acide et de couleur brune foncée, j'ai ajouté, après refroidissement, de l'alcool à 40°. Il s'y est formé des cristaux acides, hygromé-

triques, etc., etc. Mais ces cristaux, lavés sur un entonnoir avec de l'alcool froid, jusqu'à ce qu'ils fussent complétement décolorés, ont perdu leur acidité, leur propriété hygrométrique, la faculté de fournir de l'urée et du lactate de zinc lorsqu'on les traitait par l'alcool bouillant tenant en suspension de l'hydrate de zinc, et ne présentaient plus que les caractères bien connus des sulfates alcalins mélangés d'une minime proportion de phosphates et de muriates fixes.

C'était à l'interposition de l'acide lactique libre et de l'urée que l'on retrouvait dans l'alcool de lavage en l'évaporant à siccité, puis plaçant le produit sur un papier destiné à absorber l'acide, que la masse cristalline avait dû d'abord les propriétés qui lui ont été assignées comme caractérisant le lactate d'urée naturel.

Quatrième série d'expériences.

De l'urine évaporée en consistance de sirop et refroidie, a été filtrée, agitée avec du carbonate de chaux, filtrée une seconde fois, de nouveau évaporée jusqu'à l'apparition d'un produit salin par le refroidissement, et finalement agitée dans un flacon avec deux parties d'alcool à 33° et une partie d'éther. Elle tend à céder, outre des sulfates, des phosphates et des hydro-chlorates fixes, de l'acide lactique libre(*), un lactate alcalin, de l'urée et de l'hydro-chlorate d'ammoniaque.

La preuve en est qu'en évaporant à siccité la solution alcoolo-éthérée, et reprenant le résidu par l'alcool à 45° froid, on en séparait la presque totalité du lactate alcalin,

(*) Pour qu'il n'y ait pas d'acide lactique libre, il faut que l'on ait fait bouillir l'urine avec le carbonate de chaux.

reconnaissable à la propriété de se décomposer par la chaleur en laissant un résidu charbonneux considérable et très alcalin, de produire avec les solutions concentrées de sulfate de zinc et de muriate de chaux des précipités blancs insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, tandis que l'acide lactique, l'urée et l'hydro-chlorate d'ammoniaque se dissolvaient. On pouvait, à leur tour, les isoler en plaçant leur mélange sur des feuilles de papier à filtrer. L'acide lactique, entraînant quelque peu de sel ammoniac et d'urée, les imbibait; le sel ammoniac et l'urée restaient à leur surface, celle-ci complétement incapable d'être départagée en urée et en acide lactique par l'hydrate de zinc.

Les résultats des expériences de ces deux dernières séries, rapprochés de ceux des expériences de la deuxième série, me semblent détruire toute idée de l'existence du lactate d'urée dans l'urine.

En résumé, je crois pouvoir conclure des expériences relatées dans cette Note :

1°. Que l'extraction de l'urée par les procédés qui nécessitent l'intervention de la chaleur n'est pas, ainsi que le pense M. Persoz, la conséquence de la production de cette substance sous l'influence de la chaleur ;

2°. Que le chlorure d'urile de M. Morin n'est, comme l'avaient soupçonné MM. Dumas et Guibourt, qu'un mélange intime ou plutôt une combinaison d'urée et de sel ammoniac ;

3°. Que les procédés à l'aide desquels MM. Cap et Henri ont annoncé avoir extrait de l'urine du lactate d'urée, fournissent, au lieu de ce sel, des mélanges dans lesquels l'urée et l'acide lactique existent libres ;

4°. Et enfin que l'urée peut être extraite de l'urine très sensiblement pure, au moyen de l'alcool, partant sans le secours d'acides ou d'alcalis qu'il eût été rationnel de supposer capables d'en déterminer la formation aux dépens des véritables principes constituants de ce fluide animal, ou de détruire ses combinaisons naturelles.

Sur l'action chimique du courant voltaïque;

PAR M. CHARLES MATTEUCCI.

Tiré de la Bibliothèque universelle de Genève, avril 1840.

Les résultats auxquels je suis parvenu dans mes précédents mémoires m'ont mis à même d'étudier d'une manière plus complète la décomposition électro-chimique des sels dissous dans l'eau, et de rectifier ainsi les conséquences que j'avais déduites précédemment. Je rappelle ici les résultats auxquels je suis parvenu: j'ai établi, sur un grand nombre de combinaisons, l'action chimique *définie* du courant; j'ai démontré que les oxides métalliques étaient sujets à cette loi, quel que fût l'état de combinaison dans lequel ils se trouvaient, et que les produits étaient les mêmes si ces oxides étaient dissous dans l'eau à l'état salin, ou fondus étant libres, ou combinés aux acides. J'ai démontré également que, lorsque deux combinaisons mêlées ensemble, de l'eau et un sel ou un chlorure, par exemple, étaient directement décomposées par le courant, cela se faisait de manière à donner avec la somme des produits des deux combinaisons décomposées un nombre chimiquement équivalent à l'eau que le même cou-

rant décompose dans le voltaïmètre. J'ai, enfin, démontré d'une manière qui me semble incontestable, et par des voies très différentes entre elles, que les produits électro-chimiques des sels dissous dans l'eau n'étaient pas secondaires, et que, lorsqu'un sel métallique dissous dans l'eau et décomposé par le courant donne au pôle positif une quantité de métal chimiquement équivalente à la quantité d'hydrogène obtenue dans le voltaïmètre, on doit conclure que le courant a décomposé directement un équivalent de l'oxide métallique.

Il reste maintenant à savoir comment se passe la décomposition de cet oxide qui est à l'état salin, et quel est par conséquent le rôle de l'acide ou de ses éléments. C'est un fait établi depuis les premières expériences de Berzélius, Hisinger, Davy, etc., et confirmé par la suite, que lorsqu'une solution saline quelconque est décomposée par le courant, on trouve l'acide développé au pôle positif avec l'oxigène, et le métal ou son oxide avec l'hydrogène à l'autre pôle, et cela suivant la tendance différente des métaux à décomposer l'eau et à s'oxider. On s'est jusqu'ici contenté d'établir la présence de ces produits, sans en mesurer la quantité, afin de pouvoir la comparer à une quantité d'eau décomposée par le même courant. Je crois inutile de rapporter ici un très grand nombre d'expériences que j'ai faites dans ce but; j'ai inutilement essayé un grand nombre de solutions salines, telles que les sulfates, phosphates, carbonates, nitrates, etc. La solubilité de l'acide dans l'eau, malgré l'emploi des précautions convenables, m'a toujours empêché d'obtenir des nombres constants. J'avais construit pour cela de petites boîtes en bois, vernies et séparées en deux compartiments par un morceau de membrane : la quantité de l'acide était

déterminée par un procédé analogue à celui de l'alcalimètre, c'est-à-dire par la quantité d'une solution alcaline donnée pour le neutraliser. Ce dernier procédé m'a fourni des résultats plus constants : mais c'est dans l'espoir de confirmer encore mieux mes recherches, que j'ai eu recours à un genre de sels dont l'acide est presque insoluble dans l'eau. J'ai choisi pour cela les benzoates. On sait que les benzoates neutres de potasse, de chaux, de zinc, de plomb et d'argent sont tous plus ou moins solubles dans l'eau. J'ai donc employé successivement ces solutions, en comparant dans le même temps la quantité des produits que j'en obtenais, avec la quantité d'eau décomposée dans le voltaïmètre. Ces solutions étaient contenues dans un verre à pied, au fond duquel deux fils de platine étaient fixés avec de la cire à cacheter. Deux petites cloches graduées et remplies de la même solution, couvraient les deux fils. J'ai employé quatre de mes piles, dont j'ai déjà donné la description, ce qui revenait à soixante couples doubles plongés dans une solution nitro-sulfurique. Le même courant passait à travers l'eau du voltaïmètre. L'acide benzoïque était recueilli au pôle positif sur du papier joseph, et convenablement lavé et desséché. Comme cet acide monte quelquefois avec l'oxigène dans la cloche, il faut, pour mesurer l'oxigène, dissoudre l'acide dans l'alcool. Je décrirai d'abord les résultats obtenus avec la solution neutre de benzoate de potasse.

La décomposition, qui marche assez vite au commencement, se ralentit par la suite, et cela à cause de l'acide benzoïque, qui se dépose et forme une croûte autour du fil positif; et, en effet, l'action se rétablit si la croûte est enlevée. Le gaz oxigène se sépare au même pôle, tandis qu'à l'autre on a l'hydrogène et l'alcali. On trouve cons-

tamment les quantités d'hydrogène et d'oxigène équivalentes entre elles, et égales à celles qu'on obtient dans le voltaïmètre : de même la quantité d'acide benzoïque est à peu près équivalente à la quantité ou d'oxigène ou d'hydrogène, comme l'est aussi la quantité d'alcali séparée au pôle négatif. J'ai déterminé la quantité de l'alcali libre par la quantité d'une solution acide donnée qu'il fallait pour la neutraliser. Quand on fait ces expériences, il faut toujours employer des boîtes séparées en deux compartiments par la membrane intermédiaire. La quantité d'acide qu'on obtient directement par la pesée est toujours un peu moindre que celle qui serait donnée par le calcul ; et il faut que cela soit, à cause de la petite partie qui se dissout dans l'eau, qui se recombine avec l'alcali, et de celle qu'on perd naturellement dans l'expérience. Du reste, il y a toujours une manière très simple de déterminer que les quantités d'acide et d'alcali séparées par le courant sont équivalentes entre elles : c'est de laisser tout l'acide dans la solution, de chauffer le liquide et d'ajouter un peu d'eau. La solution devient neutre et l'acide benzoïque est dissous tout entier. Le benzoate de chaux donne les mêmes résultats ; seulement, dans ce cas, on a au pôle négatif de la chaux qui peut être recueillie et pesée. Le gaz hydrogène et l'oxigène sont constamment dans la même quantité que dans le voltaïmètre : les quantités d'acide et de chaux sont toujours un peu moindres que celles que donnent les calculs ; mais pourtant la solution ne manque jamais de redevenir neutre si, l'expérience finie, on la chauffe légèrement. La solution du benzoate de zinc est encore dans le même cas que les deux autres, avec cette seule différence qu'on a le zinc métallique sans hydrogène au pôle négatif. L'acide benzoïque

s'obtient, dans cette solution, en cristaux floconneux qui montent avec l'oxigène dans la cloche, et j'ai déjà décrit de quelle manière on sépare ces deux substances pour les mesurer. Le gaz oxigène est toujours égal à celui qu'on obtient dans le voltaïmètre, et équivalent à la quantité de zinc qui est séparée au pôle négatif. La quantité d'acide benzoïque se rapproche avec cette solution de celle qui serait donnée par les calculs, et effectivement l'acide ne peut pas dans ce cas se combiner avec le métal. Si l'on a soin d'employer une solution qui soit légèrement acidulée par un très petit excès d'acide benzoïque, on obtient des nombres tout-à-fait exacts : c'est ainsi que j'ai obtenu dans une expérience, pour 36^{mg} de zinc métallique, $6^{mg},4$ d'oxigène qui font en poids $9^{mg},15$, et 126^{mg} d'acide benzoïque. Le calcul donnerait 128^{mg} en prenant pour équivalent de l'acide 1433, nombre adopté par les chimistes. Le benzoate de plomb et celui d'argent, à cause de leur très petite solubilité dans l'eau, conduisent mal le courant et ne donnent pas des résultats si exacts; c'est une plus grande quantité d'acide qui se dissout, ce qui fait une perte d'autant plus sensible lorsque les produits sont en moindre quantité.

J'ai encore employé des solutions très saturées de sulfate de magnésie, pour recueillir la magnésie qui se sépare au pôle négatif avec l'hydrogène ; j'ai employé un courant plus fort, de 80 à 120 couples. Toujours l'eau du voltaïmètre était décomposée dans le même temps. Les résultats que j'ai obtenus ne sont pas aussi constants que ceux que j'ai décrits tout-à-l'heure : la quantité de magnésie est toujours moindre que celle qui est donnée par le calcul des équivalents, en partant de la quantité de gaz hydrogène qui se développe avec elle et dans le vol-

taïmètre : cette différence est quelquefois assez grande, et c'est surtout à cause de l'acide sulfurique qui est rendu libre et qui redissout la magnésie. C'est pour cela qu'on se rapproche davantage du nombre donné par les calculs, si l'on fait en sorte que l'expérience se prolonge le moins possible, et si l'on emploie une boîte séparée en deux compartiments, telle que je l'ai décrite. C'est ainsi que, dans une expérience, j'ai obtenu, pour 21^{cc} de gaz hydrogène dans le voltaïmètre et dans la solution saline, 36^{mg} de magnésie au lieu de 38^{mg} donnés par le calcul. Le gaz oxigène et l'hydrogène sont, en général, dans la même quantité dans le voltaïmètre et dans la solution de magnésie : il m'est arrivé quelquefois d'en obtenir moins dans cette dernière, mais ces différences ne sont pas constantes et mériteraient une étude plus approfondie.

La conclusion des résultats que j'ai rapportés est évidente : le courant qui décompose un équivalent d'eau dans le voltaïmètre, décompose dans le même temps un équivalent d'une combinaison saline quelconque, pourvu qu'elle soit neutre, de manière à donner un équivalent de métal au pôle négatif et un équivalent d'oxigène et un d'acide réunis à l'autre pôle. Voici maintenant comment on doit, ce me semble, interpréter ces conséquences. L'hydrogène qui se développe au pôle négatif est un résultat secondaire de l'action chimique du métal sur l'eau : c'est l'hydrogène qu'on obtient dans les solutions des chlorures, iodures, etc., de potassium, sodium, etc. L'oxigène qui se développe avec l'acide au pôle positif, est celui qui oxide le métal. La décomposition d'un sel consiste ainsi à séparer les deux éléments doués d'une force électro-chimique opposée qui le composent, c'est-à-dire d'une part le métal, de l'autre son

oxigène et l'acide. Il me semble que cette interprétation est la seule qu'on puisse admettre, après avoir établi, 1° que la décomposition des oxides dissous dans l'eau à l'état salin est directe, et n'est pas secondaire, c'est-à-dire qu'elle n'est pas due à l'action chimique des éléments de l'eau; 2° que l'action électro-chimique du courant est définie, c'est-à-dire qu'elle ne peut pas s'exercer d'une manière indéterminée sur un nombre quelconque de combinaisons qui se trouvent mêlées ensemble. S'il arrive qu'un courant décompose dans le même temps l'eau et un sel qui est dissous, il faut nécessairement que les quantités d'eau et de sel qui sont décomposées dans le même temps, soient complémentaires entre elles, c'est-à-dire qu'elles forment avec leur somme un nombre chimiquement équivalent à l'eau que le même courant a décomposée dans le voltaïmètre.

Je n'ai plus qu'à exposer quelques recherches, peut-être trop imparfaites, sur la décomposition électro-chimique des sels à base d'alcali organique. Je n'ai pu donner à ces recherches toute l'étendue nécessaire, ne possédant pas des quantités assez grandes de ces produits, et surtout à l'état de pureté. Il est aisé de saisir quel est l'avantage qu'on peut tirer de ces recherches, pour la théorie que nous avons donnée de la décomposition électro-chimique des sels : les produits d'un sel à base d'alcali organique ne peuvent certainement être regardés comme des produits secondaires des éléments de l'eau. Je ne connais qu'un très petit nombre de recherches faites avec le courant électrique sur ce genre de sel : c'est, il me semble, à MM. Pelletier et Couerbe qu'on doit d'avoir vu la morphine séparée au pôle négatif dans une solution d'opium. J'ai commencé mes expériences en soumettant à un cou-

rant de quatre à huit de mes piles des solutions de sulfate de strychnine, morphine, quinine, brucine et de narcotine plus ou moins neutres. Dans toutes ces solutions on obtient l'alcali avec le gaz hydrogène au pôle négatif, et l'oxigène et l'acide à l'autre pôle. Les alcalis obtenus sont purs, et leur apparence varie suivant la force du courant, la densité et la neutralité de la solution : tantôt celle-ci monte en écume avec le gaz, tantôt elle se dépose en croûte sur le fil; dans ce dernier cas, qui a lieu en général lorsque le courant est faible, le courant passe difficilement et cela arrive surtout avec le sulfate de quinine. La quantité d'alcali est très variable; j'ai trouvé dans mes premières expériences qu'elle était d'autant moindre que la solution était plus acide et que la durée de l'expérience était plus longue. Pour déterminer d'une manière plus précise la quantité de ces produits, j'ai commencé par la détermination des gaz, en recueillant dans le même temps les produits du voltaïmètre. Les gaz séparés aux deux pôles dans les solutions citées sont purs; seulement, j'ai remarqué que dans une expérience que je rapporterai tout-à-l'heure, j'ai obtenu, après la combustion dans l'endiomètre du gaz du pôle positif, un résidu de gaz azote en quantité assez grande pour ne devoir pas le rapporter à une erreur d'expérience. Dans toutes ces solutions salines à base d'alcali organique, le gaz du pôle positif (oxigène) est toujours moindre que celui obtenu dans l'eau du voltaïmètre : c'est ainsi que, dans une solution de sulfate de strychnine, j'ai obtenu pour $9^{c.c.}$ d'hydrogène et $4^{c.c.},5$ d'oxigène dans le voltaïmètre, $4^{c.c.}$ de gaz au pôle négatif du sulfate; dans une autre expérience, pour $5^{c.c.},9$ d'hydrogène dans le voltaïmètre, $2^{c.c.},4$ de gaz au pôle positif de la strychnine. Dans une solution de

sulfate de morphine, j'ai obtenu 1c.c. de gaz à son pôle positif pour 4c.c. d'hydrogène au voltaïmètre; le sulfate de narcotine m'a donné, pour 6c.c. d'hydrogène dans le voltaïmètre, 2c.c.,4. de gaz à son pôle positif. Enfin, dans une solution de sulfate de quinine, j'ai obtenu, pour 11c.c.,6 d'hydrogène, et 5c.c.,8 d'oxigène au voltaïmètre, 4c.c.,4 de gaz au pôle positif de la solution. Je ferai observer que toutes ces solutions ont été employées à l'état plus ou moins acide, et cela à cause du très peu de solubilité de ces sels dans l'eau.

Je rapporterai maintenant les deux expériences dans lesquelles j'ai obtenu, dans le gaz du pôle positif, un résidu d'azote après la combustion. J'ai mêlé, dans l'eudiomètre de Gay-Lussac, 7c.c.,4 de gaz obtenu au pôle positif dans la solution de sulfate acide de quinine 14c.c.,8 de gaz hydrogène pur : après la combustion j'ai obtenu un résidu de 6c.c.,9 de gaz azote. J'ai encore mêlé avec 4c.c.,4 de gaz obtenû au pôle positif de la solution précédente 8c.c.,8 d'hydrogène pur, et j'ai obtenu 3c.c. de résidu. Eu égard même à l'accord des deux expériences, il me semble impossible d'expliquer ces résultats autrement que par la présence d'une part de gaz azote dans le gaz du pôle positif : au reste, je ne donne pas ces nombres pour très exacts, ayant vu de petites bulles d'air se développer après la combustion dans l'eau de l'eudiomètre. Une solution de sulfate de strychnine m'a donné le même résultat, c'est-à-dire que 5c.c. de gaz séparé à son pôle positif ont laissé à peu près un quart de résidu après la combustion d'un morceau de phosphore.

La présence du gaz azote parmi les produits gazeux des solutions salines à base d'alcali organique, mieux constatée et étudiée, me semble devoir intéresser les chimistes,

en ce qu'elle peut leur offrir une indication de l'état de combinaison dans lequel l'azote s'y trouve. Le gaz hydrogène séparé au pôle négatif est pur, et la quantité se rapproche d'autant plus de celle du voltaïmètre que la solution est plus acide. La quantité de ce gaz varie avec la quantité d'alcali qui se sépare avec lui, c'est-à-dire qu'elle se rapproche d'autant plus de celle du voltaïmètre qu'il y a moins d'alcali séparé. Ces expériences donnent difficilement des nombres assez constants, à cause de l'acidité de la solution qui fait disparaître une partie de l'alcali : quelquefois même cet alcali monte en écume avec le gaz, et l'on réussit alors difficilement dans ces mesures. Dans une solution de sulfate de strychnine, j'ai obtenu $7^{c.c.}$ d'hydrogène dans le voltaïmètre, $6^{c.c.},8$ du même gaz ; dans le sulfate de narcotine, j'ai obtenu $8^{c.c.}$ de gaz hydrogène pour $9^{c.c.}$ du même gaz au voltaïmètre. Je crois inutile de rapporter un plus grand nombre d'expériences.

Pour déterminer la quantité d'alcali, j'ai eu recours à une solution tout-à-fait neutre de sulfate de strychnine préparée avec tous les soins possibles, et que j'ai choisie à cause de sa plus grande solubilité dans l'eau. Cette solution a été versée dans une boîte semblable à celles que j'ai déjà décrites, et séparée en deux compartiments par une membrane. J'ai recueilli le gaz du pôle positif, la strychnine séparée au pôle négatif, et dans le même temps les produits du voltaïmètre. J'ai obtenu, pour $4^{c.c.}$ d'hydrogène et $2^{c.c.}$ d'oxigène au voltaïmètre, $1^{c.c.},6$ de gaz oxigène sensiblement pur, et 27^{mg} de strychnine. Je l'ai obtenue en la recueillant sur du papier joseph, en la lavant, la desséchant ensuite à l'air, et enfin sur un courant d'air chaud. C'est dommage que je n'aie pu recueillir le gaz

hydrogène; le manque de solution m'a empêché de renouveler l'expérience : les nombres donnés sont exacts.

Si l'on admet que la quantité de gaz hydrogène a été équivalente à la quantité d'oxigène trouvée par l'expérience, nous devrions avoir une quantité de strychnine équivalente à $0^{cc},8$ d'hydrogène, ou bien à $0^{cc},4$ d'oxigène qui font la différence entre les produits gazeux du voltaïmètre et ceux qu'on obtient dans la solution de strychnine. En effet, on trouve, en adoptant pour équivalent de la strychnine un des nombres trouvés pour cette substance dans le beau travail sur les alcalis organiques de M. Regnault, 24^{mg} à 25^{mg}, au lieu de 27^{mg}, donnés par l'expérience; et il est même très probable que, dans la crainte de brûler ma strychnine, je ne l'ai pas assez chauffée et desséchée. La solution de sulfate de strychnine nous aurait ainsi présenté le cas que j'avais indiqué, c'est-à-dire celui d'une solution saline dans laquelle le courant exerce son action électro-chimique sur l'eau et sur la combinaison saline en même temps. Effectivement, ou l'on admet que, pour chaque équivalent d'eau décomposé dans le voltaïmètre, il y a dans la solution saline à base d'alcali organique un équivalent d'eau, plus un équivalent de sel directement décomposé; ou bien l'on admet ma théorie, et l'on prend, pour l'équivalent de l'eau du voltaïmètre, un équivalent fait de la somme des produits de l'eau et du sel. Dans la première hypothèse, qui est contraire à toutes les expériences que j'ai rapportées, il aurait fallu, dans ce cas, au lieu de 27^{mg}, en obtenir 120^{mg}, quantité équivalente au 4^{cc} d'hydrogène. Dans toutes les expériences dans lesquelles j'ai déterminé la quantité de l'alcali, j'ai toujours trouvé un nombre non-seulement de beaucoup moindre que celui donné dans la seconde hypo-

thèse, mais encore moindre que celui qui résulte de l'hypothèse que j'adopte, et cela certainement à cause de la petite portion d'alcali qui est redissoute par l'acide.

Je résume tous les résultats contenus dans ce Mémoire et dans les précédents, dans les conclusions suivantes :

1°. Les produits qu'on obtient par la décomposition électro-chimique des sels dissous dans l'eau sont des produits directs du courant, indépendants par conséquent de l'action chimique des éléments de l'eau, comme on l'avait admis généralement;

2°. Lorsqu'un sel dissous dans l'eau est décomposé, si l'action du courant se limite au sel, on a, pour un équivalent d'eau décomposé au voltaïmètre, un équivalent de métal au pôle négatif, et au pôle positif un équivalent d'acide, plus un équivalent d'oxigène : le métal séparé au pôle négatif est tantôt à l'état métallique, tantôt oxidé, suivant sa nature, et dans ce dernier cas il y a un équivalent d'hydrogène qui se dégage en même temps par suite de la décomposition chimique de l'eau.

3°. S'il arrive que, dans une solution saline, l'eau et le sel soient décomposés dans le même temps et toujours directement, ce qui semble devoir être nécessairement le cas pour les sels à base d'alcali organique, on a alors, avec la somme des produits (sel et eau) que le courant décompose, un nombre équivalent à l'eau décomposée dans le même temps au voltaïmètre.

Note sur l'action du chlore sur le gaz des eaux stagnantes;

Par M. MELSENS.

L'identité du gaz des marais et du gaz préparé par les acétates a été admise par MM. Dumas et Persoz, mais on ne l'a pas démontr' jusques à présent. L'action du chlore sur le gaz re-

cueilli dans les eaux stagnantes, et la production d'un chlorure de carbone $C^4 Cl^8$, identique avec celui que M. Dumas a obtenu par le gaz des acétates, vont lever les doutes que quelques chimistes peuvent conserver encore à ce sujet.

Le gaz des marais dont je me suis servi dans cette expérience provenait de la rivière de Bièvre; après l'avoir lavé par la potasse pour le débarrasser de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, je me suis assuré par une analyse eudiométrique, qu'abstraction faite des impuretés, l'hydrogène et le carbone s'y trouvaient dans le rapport de deux volumes du premier pour un du second.

Je l'ai soumis ensuite, dans le laboratoire de M. Dumas, et par le procédé qu'il a décrit, à l'action du chlore.

Il s'est formé un corps huileux et une certaine quantité de petits cristaux groupés en étoiles, comme M. Dumas l'a remarqué pour le gaz des acétates, mais on n'a jamais pu se procurer une quantité suffisante de ces cristaux pour l'analyse. Ils sont insolubles dans l'eau et un peu moins volatils que le chlorure $C^4 Cl^8$; quand par la distillation on sépare ce dernier de l'eau, ils viennent tapisser le col de la cornue.

L'analyse du corps huileux était facile, au contraire, en raison de son abondance. Après l'avoir rectifié, je l'ai brûlé par l'oxide de cuivre qui m'a donné les résultats suivants :

0,723 de matière ont donné 0,208 d'acide carbonique et 0,011 d'eau, ou, en centièmes,

Carbone..........	7,96
Hydrogène........	0,17

Le dosage du chlore, fait sur une très petite quantité de matière, m'a donné un peu plus de 90 pour cent de chlore.

Ces résultats correspondent à la formule $C^4 Cl^8$.

Le point d'ébullition, l'aspect, l'odeur et la saveur de ce corps, sont parfaitement analogues avec ceux du chlorure retiré du gaz des acétates; et il ne peut y avoir, d'après cela, le moindre doute sur l'identité du gaz des eaux stagnantes et du gaz des acétates.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MAI 1840.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	9 HEURES DU MATIN. Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	MIDI. Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	3 HEURES DU SOIR. Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	9 HEURES DU SOIR. Therm extér.	Hygr.	THERMOMÈT. Maxim.	THERMOMÈT. Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	761,85	+14,8		761,40	+18,5		760,58	+21,0		760,62	+19,5		+21,7	+10,3	Beau.	E. N. E.
2	760,22	+20,0		759,11	+22,2		757,74	+23,7		757,62	+18,1		+25,1	+10,7	Beau.	E. N. E.
3	756,15	+19,2		755,30	+22,2		754,26	+24,4		753,16	+20,0		+25,5	+12,3	Beau.	E.
4	756,03	+17,2		754,85	+21,8		753,96	+24,0		753,02	+19,8		+25,1	+11,9	Beau.	E.
5	751,87	+16,1		751,21	+19,8		750,78	+17,3		751,79	+13,3		+22,9	+13,1	Pluie par moments.	N. O.
6	753,36	+19,1		752,76	+22,8		751,70	+24,5		751,34	+17,2		+25,6	+ 8,5	Beau.	S. S. E.
7	751,24	+16,8		751,04	+18,6		750,39	+17,5		751,13	+13,7		+19,0	+12,8	Couvert.	O. S. O.
8	751,66	+15,7		750,77	+18,0		749,58	+17,5		748,13	+13,6		+19,1	+10,8	Éclaircies.	S.
9	745,00	+18,6		744,11	+19,0		742,74	+20,0		742,69	+12,8		+20,8	+12,7	Couvert.	S. S. O.
10	742,07	+13,2		741,27	+16,0		740,89	+16,6		741,35	+12,4		+17,2	+ 9,2	Couvert.	S. E.
11	744,67	+12,0		745,08	+15,7		745,36	+16,9		747,48	+13,3		+17,7	+10,2	Couvert.	O.
12	748,48	+16,5		748,29	+17,1		747,94	+17,3		748,27	+12,3		+17,9	+10,2	Quelques éclaircies.	S. O.
13	749,08	+14,8		749,06	+18,6		748,61	+19,7		749,60	+14,0		+19,9	+ 8,0	Couvert.	S.
14	750,27	+16,8		749,88	+16,9		748,80	+19,3		746,59	+15,7		+19,8	+11,0	Couvert.	S.
15	746,22	+15,4		745,97	+17,3		746,03	+17,8		747,45	+11,4		+19,5	+11,4	Éclaircies.	S. O.
16	746,00	+13,4		744,29	+18,2		744,48	+12,6		743,46	+10,0		+18,8	+ 9,4	Très nuageux.	S.
17	745,23	+13,2		744,81	+15,7		744,23	+17,9		745,63	+11,8		+19,0	+ 7,8	Couvert.	S. O.
18	749,18	+12,6		749,96	+13,8		750,83	+15,4		753,62	+10,0		+16,2	+ 9,9	Nuageux.	O. S. O.
19	756,70	+13,0		756,44	+16,4		755,88	+16,2		756,11	+13,5		+18,0	+ 6,0	Légers nuages.	E. N. E.
20	756,91	+ 9,7		753,67	+13,4		755,97	+12,9		757,51	+10,3		+13,9	+ 8,0	Nuageux.	N. N. O.
21	760,09	+ 9,0		760,43	+10,5		760,93	+11,2		762,30	+ 8,8		+12,0	+ 6,0	Quelques nuages.	O. N. O.
22	763,64	+ 8,9		763,82	+10,0		763,65	+11,4		765,52	+ 9,4		+11,9	+ 6,6	Couvert.	N. O.
23	766,80	+10,7		766,19	+14,6		765,35	+16,8		764,91	+13,1		+18,7	+ 4,2	Beau.	O.
24	764,91	+16,1		764,04	+19,9		763,11	+21,2		762,39	+16,3		+21,9	+10,1	Très nuageux.	O. S. O.
25	759,03	+15,5		757,98	+17,4		756,41	+19,4		756,83	+15,6		+19,9	+12,2	Couvert.	S. O.
26	757,25	+16,4		756,05	+19,3		753,06	+20,7		755,22	+17,4		+21,4	+12,3	Couvert.	O.
27	757,15	+17,0		757,20	+19,3		756,23	+20,9		755,34	+15,9		+22,7	+11,9	Couvert.	N.
28	754,31	+19,7		753,92	+22,9		754,25	+24,9		756,02	+20,2		+26,2	+10,1	Beau.	N.
29	760,00	+15,1		760,02	+20,1		760,64	+19,8		763,57	+14,0		+21,2	+12,7	Très nuageux.	O. N. O.
30	756,48	+17,7		766,46	+20,4		766,09	+20,2		766,48	+16,2		+21,7	+ 9,1	Très nuageux.	E.
31	766,66	+20,3		765,65	+21,8		764,27	+23,2		763,36	+20,6		+25,5	+10,3	Serein.	E.
1	752,94	+17,1		752,18	+19,9		751,23	+20,6		751,28	+16,0		+22,2	+11,2	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	749,27	+14,0		748,94	+16,3		748,83	+16,6		749,57	+12,2		+18,1	+ 9,2	... Moy. du 11 au 20	Cour.. 3,381
3	761,48	+15,1		761,07	+17,9		761,46	+19,1		761,18	+15,2		+20,3	+ 9,6	... Moy. du 21 au 31	Terr.. 3,225
	754,79	+15,4		754,29	+14,8		753,76	+18,8		754,24	+14,5		+20,2	+10,0	.... Moyennes du mois.... + 15,1	

MÉMOIRE

SUR

LA CONSERVATION DES BOIS;

PAR M. A. BOUCHERIE,
Docteur-Médecin.

Les développements de l'industrie en France et la création de nouvelles voies de communication ont considérablement augmenté la consommation des bois dans notre pays: d'autre part pendant vingt-cinq années de paix, l'accroissement de la population a fait naître la nécessité de livrer à l'agriculture des terrains occupés jusqu'ici par les forêts.

Ainsi, pendant que l'emploi du bois s'accroît outre mesure, la production se restreint chaque jour davantage, et le manque d'équilibre qui en est la suite ne peut conduire qu'à une élévation croissante de prix, dont on se préoccupe déjà. Que sont, en effet, les ponts, les canaux, les lignes de chemins de fer déjà construits, en regard de ceux dont le besoin se révèle chaque jour? Notre marine marchande, qu'est-elle en comparaison de celle de l'Angleterre et des États-Unis?

L'avenir nous présente donc des chances probables d'accroissement dans la consommation du bois, et les probabilités de récolte diminuent par suite de la persévérance avec laquelle notre population agricole se livre au défrichement, et cependant la France est déjà bien loin de suffire à ses besoins; les états de douanes constatent que,

dans ces derniers temps, les importations annuelles de bois étrangers ont dépassé une valeur de trente millions.

Ces considérations déjà si importantes, si dignes d'un sérieux examen, prennent une gravité nouvelle lorsqu'on considère la promptitude avec laquelle les bois employés se détruisent et l'excessive lenteur de la reproduction.

Sur mer, et d'après les documents émanés de l'amirauté d'Angleterre, un navire dure 14 ans en temps de paix et 8 ans en temps de guerre.

Sur terre, on sait avec quelle rapidité les bois se carient dans les lieux bas et humides.

Depuis quelque temps un insecte, le thermite, a appelé l'attention d'une manière toute particulière, en raison des dommages qu'il cause aux constructions en bois : dans les ports de la Rochelle et de Rochefort, sa propagation est si rapide, qu'en peu de temps tous les travaux qu'il attaque sont détruits. Un membre de l'Académie, chargée par le Ministre du Commerce de l'examen de ces faits, a reconnu qu'on ne s'était pas exagéré l'importance des ravages causés par cet animal.

Et pour citer, dans les conditions ordinaires, un exemple facile à vérifier, et dans lequel l'effet et la cause ne pouvaient manquer d'être reconnus avec promptitude, les bois employés pour la construction des galeries du Jardin des Plantes sont déjà vermoulus en partie, et cependant ces galeries ne sont pas achevées.

Ainsi, bien peu d'années suffisent pour détruire des bois dont la venue a duré quelquefois au-delà d'un siècle.

Il résulte de tous ces faits incontestables la nécessité, chaque jour plus pressante, d'arriver à la découverte d'un moyen de conserver les bois, afin d'établir quelque équilibre entre la production et la consommation.

En Angleterre on s'en est occupé sérieusement; de nombreuses patentes attestent les efforts tentés pour arriver au résultat dont je parle, et les registres de l'Amirauté témoignent de tout l'intérêt qu'elle n'a cessé d'apporter à ces sortes de recherches, jusqu'ici infructueuses : quelques essais récemment faits en France n'ont pas eu un caractère plus décisif.

Tous ces efforts n'ont cependant pas été inutiles à la solution de ce grand problème : ils ont préparé des études plus heureuses et il est juste d'en tenir compte à leurs auteurs : mais je crois qu'il m'est permis de dire que la question n'a pas été résolue d'une manière complète, et que personne jusqu'à ce moment n'est arrivé à un résultat satisfaisant sous tous les rapports.

Pour qu'il soit plus facile d'apprécier la valeur de mes travaux, je vais relater très succinctement les essais tentés jusqu'à ce jour. Cette statistique de nos connaissances antérieures sur la question permettra de mieux juger du caractère particulier de mes études et d'apprécier l'importance toute spéciale des résultats que j'ai obtenus.

Les recherches qui ont eu pour objet la conservation des bois peuvent se diviser en deux catégories générales bien distinctes.

Dans la première on a principalement étudié les meilleures conditions de saison pour l'abattage des bois dans l'intérêt de leur conservation, les moyens les plus efficaces de dessiccation rapide, et ceux qui peuvent les empêcher de s'altérer pendant qu'elle a lieu.

On s'est aussi livré à des recherches hygiéniques, si je puis m'exprimer ainsi, pour conserver le bois mis en œuvre, et la ventilation convenablement dirigée est l'un des moyens dont on a obtenu les meilleurs résultats. Je

citerai entre autres les bons effets qu'elle produit à bord des vaisseaux, dont elle prolonge d'une manière remarquable la durée, en même temps qu'elle contribue à conserver la santé des équipages.

Dans la seconde catégorie se rangent les efforts qui ont été faits pour arriver à la découverte d'agents divers dont l'application à la surface du bois ou l'introduction plus ou moins profonde dans sa substance, devait le garantir des altérations de toute espèce auxquelles il est exposé.

Je n'ai pas à m'occuper ici de la première série de ces recherches ; je crois d'ailleurs qu'on est arrivé dans cette direction aux résultats les plus complets qu'il fût possible d'obtenir. Je ne veux rappeler que les résultats obtenus, soit par l'application d'enduits de diverse nature, soit par la pénétration d'agents chimiques spéciaux dont le pouvoir protecteur était considéré comme infaillible.

Les procédés employés pour enduire ou pénétrer les bois ont été peu nombreux. Les agents proposés l'ont été beaucoup, au contraire.

Les divers enduits gras ou résineux sont le moyen de conservation le plus ancien. On en recouvre la surface des bois pour empêcher le contact de l'air, agent le plus actif de leur destruction, soit comme indispensable aux fermentations qui s'y manifestent, soit comme véhicule par lequel des germes d'animaux sont transportés dans leur substance. Ces moyens, on le comprend facilement et l'expérience le prouve, ont un caractère essentiellement périssable ; l'enduit se détache peu à peu, et d'ailleurs ne détruit pas les causes de fermentation intérieure. Employés du reste dès les temps les plus reculés, ces enduits ont été de nos jours l'objet de recherches nouvelles; mais comme en définitive le résultat n'a été que de

changer les substances employées sans aucun avantage positif, il me paraît inutile de rappeler ici les divers essais qui ont été faits dans ce sens.

Tout nouvellement on a proposé de revêtir les bois de piquetage d'une couche de chaux hydraulique : il paraît que ce moyen a donné de bons résultats, mais il est coûteux.

Ce n'est que depuis un demi-siècle que des agents chimiques ont été proposés pour la conservation des bois, et le nombre de ceux auxquels on a attribué le pouvoir de prévenir toutes les caries est considérable. En voici l'énumération extraite d'un Mémoire de John Knowles, traduit en français et inséré dans le tome douzième des *Annales maritimes et coloniales*, par ordre du Ministre de la Marine.

Sulfate de cuivre,	Carbonate de soude,
de fer,	de potasse,
de zinc,	de baryte,
de chaux,	Acide sulfurique,
de magnésie,	Muriate de soude,
de baryte,	Chaux vive,
d'alum. et de pot.,	Nitrate de potasse,
de soude,	Acide arsénieux,
	Deutochl. de mercure.

Depuis la publication du Mémoire de Knowles, deux autres agents ont été proposés et mis en usage : l'huile et la créosote.

Les plus simples notions de chimie suffisent pour faire apercevoir que le plus grand nombre de ces corps avaient été choisis par des personnes étrangères à la connaissance de leur nature et incapables d'apprécier les réactions qu'ils pouvaient produire sur les éléments du bois.

Ainsi, sans parler des corps insolubles qui sont d'une évidente inefficacité, je ferai remarquer que tous les sulfates proposés, excepté ceux à base soluble, sont décomposés par le bois, dont partie de la substance se combine avec leur oxide pour former un composé insoluble, tandis que l'acide sulfurique, mis en liberté au milieu de la masse ligneuse, agit sur elle comme corrosif, la dénature promptement et la fait passer à un état qui la rapproche beaucoup du carbone.

Quant aux sulfates à base soluble, on ne conçoit leur action que par les modifications qu'ils apportent à l'altérabilité de la sève en se *mélangeant* avec elle, et tous les faits connus portent à admettre que le bois ainsi *salé*, surtout avec des dissolutions concentrées, doit subir beaucoup moins promptement les altérations qui le détruisent.

Ces observations s'appliquent également au muriate de soude et au nitrate de potasse.

Quant à l'acide sulfurique et aux carbonates de soude et de potasse, on conçoit difficilement qu'on ait pu même les proposer comme moyens conservateurs; car il était difficile de choisir des agents plus actifs de décomposition: reste à examiner ce qu'on peut espérer de l'emploi de l'acide arsénieux et du deutochlore de mercure.

La propriété d'être volatil que présente le premier de ces corps, ne permet pas d'en faire usage, alors même qu'on aurait acquis la certitude qu'il empêche les caries, ce qui n'a pas été constaté, les accidents causés par son action vénéneuse ayant forcé d'abandonner les essais.

Quant au sublimé dont on a exalté avec raison les qualités préservatrices, et sur lequel de récentes expériences faites en Angleterre par M. Kyan ont de nouveau fixé l'attention, nul doute qu'il ne soit protecteur à un haut

degré; mais la question d'économie inséparable de celle de la conservation, s'oppose impérieusement à l'usage de cette substance: la valeur du sublimé, très grande aujourd'hui, s'élèverait beaucoup par ce nouvel emploi, et donnerait aux bois un prix inconciliable avec les besoins de consommation courante.

D'ailleurs la méthode toujours suivie pour introduire dans le bois ces diverses substances consistait à le laisser plus ou moins longtemps plongé dans leur solution, plus ou moins étendue. En procédant ainsi, on ne parvenait jamais qu'à une pénétration imparfaite. Car même pour saturer d'eau de fortes pièces de bois, il faut des années.

Deux nouveaux procédés de conservation des bois ont été offerts à l'attention publique, depuis l'impression du Mémoire de Knowles; l'un appartient à M. Bréant, vérificateur des monnaies; l'autre à M. Moll, industriel allemand.

L'invention de M. Bréant consiste essentiellement dans une machine très ingénieuse, qui, agissant par pression, fait pénétrer les liquides dans tous les points d'une masse de bois d'un fort diamètre et d'une grande longueur. Un rapport de la Société d'Encouragement a constaté les bons résultats produits par cet appareil, et son efficacité ne peut faire doute: on peut donc regarder M. Bréant comme ayant résolu le problème de la pénétration sous le point de vue scientifique: mais la question d'application industrielle me semble être demeurée entière sous son aspect principal, celui de l'économie.

En effet, dans l'emploi de ce moyen, il faut mettre en compte non-seulement le prix élevé de la machine, comme avance première de capital; mais encore une main-d'œuvre coûteuse, des réparations inévitables; et il serait bien difficile que le prix du bois n'en devînt pas exagéré.

Le procédé de M. Moll est moins connu : il consiste à introduire dans le bois de la créosote à l'état de vapeur. Je n'ai pu me procurer des renseignements suffisants sur cette nouvelle invention; mais je suis disposé à croire, d'après le prix de la créosote, qu'elle ne résout pas non plus la question d'application industrielle.

Tels étaient les travaux connus quand j'ai commencé mes études: à peine l'idée qui est le principe de mon invention eut-elle germé en moi, à peine quelques expériences m'en eurent-elles démontré la valeur, que le cercle de mes observations s'agrandit aussitôt. La réflexion me fit entrevoir des résultats d'une importance non moins grande que celle de la préservation des caries sèches et humides. Entré dans le vaste champ des industries affectées à l'emploi des bois, j'interrogeai chaque constructeur dans sa spécialité: si la conservation était indispensable dans tous les cas, ici il fallait donner à certaines espèces de bois la flexibilité qui leur manque, là des conditions de dureté, ailleurs d'immobilité, presqu'à tous d'incombustibilité : aussi j'ai embrassé dans mes expériences une série de travaux que je vais soumettre à l'Académie, et qui m'ont conduit, je crois, à la découverte de procédés efficaces :

1°. Pour protéger les bois contre les caries sèches et humides ;

2°. Pour augmenter leur dureté ;

3°. Pour conserver et développer leur flexibilité et leur élasticité ;

4°. Pour rendre impossible le jeu qu'ils éprouvent, et les disjonctions qui en résultent, lorsque mis en œuvre, ils sont abandonnés aux variations atmosphériques ;

5°. Pour réduire beaucoup leur inflammabilité et leur combustibilité ;

6°. Pour leur donner des couleurs et des odeurs variées et persistantes.

Chacune des propriétés importantes dont je viens de faire l'énumération, et sur lesquelles j'ai dirigé mes recherches, fera l'objet d'un chapitre de ce Mémoire.

Ce n'est qu'après deux années consacrées à ce travail, que j'ose en parler devant l'Académie. Les nouvelles routes que j'ai parcourues me paraissent devoir être fécondes en résultats utiles : je n'ai pas la prétention de les avoir toutes explorées, et de plus habiles que moi y trouveront matière à bien des expérimentations variées et importantes; mais je les ai ouvertes à leur activité, et des jalons conducteurs y sont désormais posés. Peut-être dans la préoccupation profonde des faits que j'ai observés, m'arrivera-t-il de hasarder quelques opinions peu en harmonie avec celles qui sont généralement admises. Quand des vérités se font jour, elles ont à combattre les erreurs qu'elles sont destinées à remplacer, et si j'ai mis une certaine hardiesse dans l'exposé d'idées nouvelles, je ne l'ai pas fait sans intention utile: la discussion appelle la lumière, et les erreurs, si j'en ai commis, se justifieront d'elles-mêmes comme inséparables de cette condition de nouveauté, qui caractérise la direction dans laquelle j'ai marché. D'ailleurs je n'ai l'intention de parler aujourd'hui que de la partie industrielle et d'application pratique : plus tard, si l'Académie veut bien encourager cette première communication, si elle la juge digne d'intérêt, j'essaierai de réunir en un corps d'ouvrage les matériaux que j'ai déjà recueillis; je continuerai mes efforts pour les compléter autant qu'il sera en mon pouvoir de le faire, et je me présenterai de nouveau devant elle, comme aujourd'hui, pour demander son jugement, et mériter peut-être ses suffrages.

De la conservation des bois.

Je n'ai trouvé trace nulle part d'études sérieuses sur les causes productrices de l'altération des bois : on a bien dit d'une manière générale que le bois se carie, soit parce que l'humidité et la chaleur réunies le mettent en fermentation, soit parce que des vers s'introduisent dans sa substance, ou s'y développent spontanément pour s'y multiplier à l'infini. Mais nul n'a recherché, à ma connaissance, si les divers éléments du bois concourent également à cette fermentation et à cette vermoulure ou bien si quelques parties spéciales et bien distinctes de son tissu en sont l'unique cause.

Je me suis appliqué à poursuivre par des expériences la constatation d'un fait précis à cet égard, et il est résulté de mes observations cette proposition simple, mais importante : *Que toutes les altérations que présentent les bois proviennent des matières solubles qu'ils renferment.*

Elles seules, au contact d'une certaine quantité d'eau dont l'action est aidée par une température convenable, peuvent s'échauffer, se décomposer et fournir un liquide corrosif qui pénètre la fibre ligneuse, en altère la constitution intime, en détruit la résistance et la transforme, en dernière analyse, en une substance qui sous beaucoup de rapports présente les caractères de l'acide ulmique.

Ce sont aussi ces matières solubles qui seules ayant des propriétés alimentaires, peuvent aider au développement de ces animaux nombreux et variés qui dévorent quelquefois si promptement même les bois les plus compactes.

Les faits sur lesquels j'appuie cette proposition ont été plus particulièrement observés sur le chêne. Ce bois

renfermant de grandes quantités de matière soluble, et produisant des réactions tranchées avec les sels de fer, me parut pouvoir présenter des différences plus appréciables, et permettre des expériences plus rapides. Mes prévisions se sont réalisées; voici quels résultats j'ai obtenus :

1°. Le bois de chêne complétement pourri, contient à peine quelques matières solubles, et leur proportion suit toujours le degré d'altération de sa substance.

La constatation de ce fait a eu lieu au moyen du lavage des sciures des bois altérés à tous les degrés. Les eaux réunies étaient concentrées en mélange, avec une quantité bien déterminée de sable qui permettait de dessécher le résidu sans décomposition, et le poids des matières solubles était apprécié par une pesée totale, de laquelle on défalquait le poids du sable.

Les sciures en bon état m'avaient donné 5 et 6 p. 100 de matières solubles; celles qui étaient altérées donnaient des chiffres de plus en plus bas, qui pouvaient descendre à l'unité, et même seulement à une de ses fractions, quand la carie était générale et très avancée.

Dans plusieurs expériences, je me suis borné à juger de l'altération du bois par les réactions plus ou moins énergiques qu'il me présentait au contact des sels de fer : je traçais sur la pièce suspecte une ligne avec la solution ferrique, et l'intensité de la coloration m'indiquait assez exactement, pour les bois attaqués, quel était le degré de leur carie. Quelques pièces entièrement décomposées ne m'ont présenté aucune trace de tannin. Je dirai à cette occasion que l'étude des altérations de certains bois, poursuivie par cette méthode d'appréciation, permet de faire des remarques intéressantes; j'ai pu ainsi reconnaître des points altérés disséminés au milieu de parties saines, et de

longues lignes malades placées entre d'autres lignes restées à l'état naturel. De pareils faits font douter de l'homogénéité du tissu des bois.

2°. Si l'on prend le même poids de sciure lavée et de sciure non lavée, également sèches, et qu'on les mouille avec la même quantité d'eau, en ayant soin de remplacer également dans les deux expériences celle qui s'évapore, il arrive constamment qu'après un certain nombre de jours, la sciure non lavée se recouvre d'une épaisse moisissure, tandis qu'après six mois, la sciure lavée ne présente aucun indice de travail. Examinant leur poids à cette dernière époque, on constate que celui de la sciure lavée est resté le même, tandis que celui de la sciure non lavée a notablement diminué. Je n'ai pas reconnu si des gaz se dégageaient dans le cours de l'altération, mais tout me porte à croire que si j'eusse convenablement disposé l'expérience, je serais arrivé à pouvoir reconnaître la production et déterminer la nature de ces gaz. Je me réserve de poursuivre ce fait dans tout ce qu'il peut présenter d'intéressant sous ce point de vue.

3°. Enfin lorsqu'on suit avec attention dans les divers canaux qu'ils creusent dans le bois, les gros vers qui le rongent si promptement, on s'aperçoit bientôt qu'ils n'avancent qu'en mettant en poudre la substance ligneuse qui se trouve devant eux, en l'avalant et la rendant ensuite en poussière impalpable, ou en masses dans lesquelles on retrouve des vestiges d'organisation fibreuse. Le bois, avant de traverser le corps de l'animal, cédait à l'eau de 3 à 7 p. 100 de matières solubles : après l'avoir traversé il en contient une bien moindre proportion dont le poids ne s'élève que rarement à 2 p. 100.

Je ne crois pas devoir grossir la liste de ces faits, de

celle des faits que j'ai constatés sur des fruits ou des tiges vertes : j'ai conclu que, puisque les matières solubles du bois étaient la cause des altérations qu'il éprouve, il fallait pour le conserver, ou enlever ces matières solubles par un moyen quelconque, ou les rendre insolubles en y introduisant des substances qui les constituassent infermentescibles et inalimentaires.

L'enlèvement des matières solubles ne pouvait s'effectuer que par une espèce de lavage, et quoique *à priori* je l'eusse jugé impraticable, je voulus cependant étudier tout ce que des expériences sur ses effets pourraient présenter d'intéressant, et reconnaître par des observations l'insuffisance de cette manière de procéder.

Il résulte de recherches nombreuses, dans le détail desquelles je ne crois pas devoir entrer :

1°. Que la pénétration des bois plongés dans l'eau est extrêmement longue, et que, par exemple, des pièces de chêne d'un mètre de longueur sur 24 centimètres de diamètre, augmentaient encore de poids après dix mois de macération. Duhamel avait constaté, il y a déjà longtemps, que des parallélépipèdes de deux pouces de hauteur sur un pouce d'équarrissage, n'étaient devenus stationnaires dans leur poids qu'après six mois d'immersion.

2°. Que les bois immergés ne se déchargent que très lentement d'une portion des matières solubles qu'ils renferment, et que cette perte est entièrement supportée par les couches extérieures, même après un plongement très prolongé.

Ayant reconnu que l'enlèvement des matières altérables n'était pas praticable, je dus chercher les moyens de les transformer en corps insolubles dans le tissu même du bois.

Pour parvenir à la solution de ce problème, j'examinai d'abord quelles réactions éprouvaient les matières solubles de la part de divers agents chimiques, et lorsque je me fus assuré que tous les sels à base métallique insoluble les précipitaient abondamment, je recherchai quel serait celui dont les deux composants présenteraient le plus d'avantage sous le double rapport de l'action préservatrice et du bon marché.

Le pyro-lignite *brut* de fer me parut réunir toutes les conditions desirables :

1°. Il est à bon marché;

2°. Son oxide forme des combinaisons stables avec presque toutes les matières organiques;

3°. Son acide n'a aucune propriété corrosive, et il est volatil;

4°. Il contient enfin la plus grande proportion de créosote qu'une liqueur aqueuse puisse dissoudre, et l'on ne doute plus aujourd'hui que cette substance ne protège très énergiquement toutes les matières organiques contre les altérations qu'elles peuvent éprouver.

Les faits sur lesquels je m'appuie pour proclamer ces propriétés, sont de deux ordres : les uns indirects ont été constatés sur des matières végétales très altérables, ou sur des sciures de bois; les autres sur le bois lui-même; et ces derniers se présentent d'une manière tellement avantageuse pour appuyer les propriétés conservatrices du pyro-lignite, qu'ils peuvent être déjà cités comme concluants et décisifs.

Rappelons les uns et les autres :

1°. Si l'on prend une matière végétale très altérable, telle que la farine, les pulpes de carotte et de betterave, le melon, etc. (qui ne diffèrent du bois, dont ils ont

l'origine et la constitution, que par la plus grande proportion de matières solubles qu'ils renferment), et qu'après les avoir préparés au pyro-lignite par simple immersion, on les abandonne à eux-mêmes, à côté de pareilles substances non préparées, et qui, d'ailleurs, sous tous les rapports, sont dans des conditions égales de surface au contact de l'air et d'humidité, on remarque toujours qu'avec de suffisantes quantités de pyro-lignite, on parvient à protéger complétement les unes, tandis que les autres présentent le cours accoutumé de leurs altérations. Je renvoie au tableau n° 1 le détail des résultats que m'ont offerts la farine et la pulpe de betterave mises en contact avec divers agents chimiques, ou abandonnées à elles-mêmes dans leur état naturel. Ce tableau peut donner la mesure du degré de protection exercé par différentes substances.

Les expériences sur le melon sont remarquables et me paraissent devoir donner la plus haute idée de l'effet protecteur du pyro-lignite contre la décomposition si rapide de ce fruit. Dans tous mes essais, j'ai procédé comparativement : le même melon a été coupé en deux parties, dont l'une a été immédiatement déposée sur une assiette, et l'autre immergée dans du pyro-lignite pour en être retirée après quelques heures, et placée sur une seconde assiette à côté de la première.

La portion non préparée m'a toujours présenté l'altération ordinaire, et la portion préparée avait acquis une inaltérabilité parfaite : elle s'est peu à peu desséchée et a fini par acquérir la dureté du bois.

2°. En traitant par le pyro-lignite de fer en dissolution peu concentrée des sciures de bois, on observe des résultats semblables à ceux que je viens de signaler. Sur la sciure de chêne, la présence du tannin fait apparaître

immédiatement une teinte noire très foncée, que des lavages prolongés n'affaiblissent pas. L'oxide de fer est solidement combiné, et se retrouve en grande proportion dans les cendres qu'on obtient en brûlant ces sciures; abandonnées humides à elles-mêmes, sans préparation, elles se seraient rapidement moisies : le mélange une fois effectué, elles ne s'altèrent plus. Je n'ai pu reconnaître aucun indice d'altération pendant une expérience qui a duré six mois.

Ce double fait du passage au noir et de la décomposition du sel par les matières organiques est bien plus marqué dans le chêne que dans les bois blancs, où il se retrouve sauf l'intensité.

Dans l'intérêt de la question économique j'ai voulu me rendre compte de la quantité de pyro-lignite absolument nécessaire pour rendre insolubles tous les éléments altérables du bois, et j'ai reconnu qu'un cinquantième du poids du bois vert était plus que suffisant pour produire cet effet. Cette constatation était facile en isolant ces matières par le lavage d'un poids donné de sciure et évaluant quelle quantité de pyro-lignite il fallait y ajouter pour précipiter complétement toutes les matières solubles sur lesquelles il peut agir.

J'ai la conviction que parmi les nombreuses matières qui constituent la substance soluble des bois, le tannin et l'albumine ne sont pas les seules que les sels de fer puissent rendre insolubles, mais je ne puis encore bien préciser les autres. J'ai entrepris de longues recherches sur ce sujet, qui ne sont pas terminées : elles constituent à elles seules un travail dont on comprendra l'étendue en considérant qu'il a fallu le commencer par l'étude même de ces matières.

Les faits directs obtenus avec le bois lui-même s'expérimentent au moment où j'écris ce Mémoire, et pour diminuer le temps de l'expérience j'ai choisi une espèce de bois très répandue, spécialement employée à la confection des cercles de barriques, qui s'altèrent toujours dans un très court espace de temps. Ce bois a été pénétré de pyro-lignite par le procédé dont je vais entretenir l'Académie. Une commission a été nommée par le préfet de la Gironde pour suivre ces expériences, et sous ses yeux, en décembre 1838, j'ai fait placer sur les mêmes barriques des cercles préparés et des cercles de choix du commerce dans leur état naturel. Les barriques ont été déposées dans les parties les plus humides des celliers. Déjà, ce 10 août, une altération profonde, complète se présente dans les cercles naturels, tandis que ceux qui ont été préparés n'ont éprouvé aucune modification appréciable. J'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie le procès-verbal de cette expérience. S'il devient constant par suite de la prolongation de l'expérience que le bois naturel est depuis longtemps vermoulu alors que le bois préparé est resté parfaitement intact, je pense qu'il sera possible de conclure du châtaignier à toutes les autres espèces de bois, et qu'avec des chances très nombreuses de succès on pourra exécuter des travaux importants avec des bois préparés au pyro-lignite brut de fer.

Je ne terminerai pas sans faire remarquer que si je donne la préférence au pyro-lignite de fer comme agent conservateur, je n'exclus pas certains sels neutres très répandus tels que les chlorures de calcium et de sodium. Ces sels sont aussi très efficaces mais seulement dans le cas où le bois n'est pas incessamment mouillé. Le sulfate de soude est aussi d'un bon emploi, quoiqu'il agisse en sens

inverse des deux sels que je viens de nommer; j'ai reconnu surtout qu'il desséchait le bois avec une grande promptitude. Dans la crainte que les espérances que je fondais sur le pyro-lignite comme agent conservateur ne fussent démenties par l'expérience directe sur le bois, j'avais eu soin de préparer quelques douzaines de cercles avec les chlorures de sodium et de calcium isolés ou mélangés avec le pyrolignite. Ces cercles ont également été déposés sur les barriques revêtues de cercles préparés au pyro-lignite pur et abandonné comme eux et pendant le même temps à l'action destructive de l'air humide des celliers. La conservation en est parfaite comme celle des cercles au pyro-lignite, et de plus la flexibilité s'est maintenue telle qu'elle était le jour même de la mise en expérience.

D'où je conclus que le pouvoir préservateur des chlorures alcalins pour les bois qui ne sont pas constamment plongés dans l'eau, égale celui du pyro-lignite. J'aurai à cet égard à présenter incessamment à l'Académie des faits du plus haut intérêt.

Du procédé de pénétration.

Après avoir déterminé quelles étaient les substances les plus efficaces pour conserver les bois, j'eus à rechercher un moyen de les y introduire profondément. La méthode à découvrir ne devait pas seulement être complète quant au résultat scientifique, elle devait aussi réunir des conditions de promptitude et d'économie indispensables pour les applications industrielles.

Je constatai d'abord par des expériences nombreuses sur diverses espèces de bois, en les plongeant dans différentes liqueurs, que la macération, à moins d'être extrême-

ment prolongée, n'introduisait les matières qu'à une petite profondeur (1).

Je pensai ensuite aux moyens mécaniques, et n'ayant pas connaissance de l'ingénieuse machine de M. Bréant, je fis construire quelques appareils imparfaits avec lesquels je n'obtins aucun résultat satisfaisant.

Je ne réussis pas mieux en raréfiant par une chaleur ménagée l'air renfermé dans l'intérieur du bois et le plongeant aussitôt dans les solutions que je voulais y introduire. Ce mode d'opérer m'avait cependant réussi pour pénétrer de différents liquides des matériaux de construction d'une nature très compacte : ainsi j'avais pu introduire du goudron jusqu'à une grande profondeur dans des pierres et des briques.

Ces insuccès ne me découragèrent pas, et poursuivi de l'idée rationnelle qu'il devait être infiniment plus avantageux d'agir sur des bois à l'état vert que de les préparer lorsque le temps nécessaire pour leur dessiccation les avait sensiblement altérés, j'arrivai à me demander si la force déterminante de la circulation pendant la vie de l'arbre ne survivrait pas à son abattage, et si je ne pourrais pas l'employer comme un agent d'introduction pour pénétrer la masse de l'arbre de diverses matières propres à le conserver et à lui donner des qualités nouvelles. J'entrepris des essais dans cette direction, et le succès répondit à mes espérances: je venais en effet de découvrir le moyen infail-

(1) Le bois plongé dans des solutions salines cède à celles-ci une partie de sa matière soluble qui forme des combinaisons en dehors de sa masse, ce qui occasionne la perte d'une partie du corps conservateur, qu'on doit toujours s'étudier à ménager pour répondre aux besoins économiques de l'industrie. Dans quelques expériences avec les sels de fer, j'ai vu passer mes solutions à l'état de véritable *boue*.

lible d'introduire dans les canaux mêmes qui renferment les matières altérables, des substances qui, en les rendant insolubles, devaient prévenir leur décomposition et leur enlever leurs propriétés alimentaires.

Je ne connaissais aucun travail dirigé dans ce sens : depuis lors j'ai su que des expériences avaient été faites anciennement sur des végétaux verts et sur de jeunes branches dans le but de reconnaître par l'absorption de dissolutions *végétales* colorées, quelle marche la sève suit dans son cours. Ces expériences étaient purement scientifiques, et, antérieurement aux faits dont je vais entretenir l'Académie, jamais cette idée première ne s'était produite, de s'emparer de la force vitale des végétaux pour en faire une *force industrielle* à l'aide de laquelle il serait enfin donné de pouvoir introduire dans la presque intégralité de la masse des bois certaines matières propres à assurer leur conservation et à les doter de propriétés nouvelles.

D'ailleurs voici le fait :

Si l'on coupe un arbre d'une grande hauteur et qu'on en plonge le pied en saison convenable dans une solution saline faible ou concentrée, une forte aspiration s'exerce de la part de l'arbre sur le liquide qui pénètre ainsi dans son tissu et parvient bientôt au point le plus élevé de sa tige et même jusqu'à ses feuilles terminales, si l'on a eu soin de fournir une quantité suffisante de liqueur.

Ainsi en six jours, au mois de septembre, un peuplier de 28 mètres de hauteur, 40 centimètres de diamètre, et dont le pied plongeait seulement de 20 centimètres dans du pyro-lignite de fer à 8°, s'est pénétré tout entier de ce liquide et en a absorbé l'énorme quantité de 3 hectolitres.

En vue des applications nombreuses de ce principe tout

nouveau, j'ai varié de mille manières mes recherches et mes expérimentations; j'ai agi sur toutes les variétés d'arbres que j'ai pu me procurer aux diverses époques de l'année et avec un nombre considérable de liqueurs de nature différente. Dans le cours de ce travail j'ai constaté des faits curieux et du plus haut intérêt pour la physiologie végétale dont ils éclaireront des parties encore obscures; desirant ne parler aujourd'hui de la pénétration intravasculaire que sous le point de vue de ses applications, je réserve pour un nouveau mémoire que j'offrirai bientôt à l'Académie, les faits relatifs à l'organisation intime du bois, à ses maladies, à la marche de la sève, etc.

Pour donner plus de clarté à mes observations je vais diviser cette partie de mon travail en paragraphes qui se rapporteront à chacun des détails du procédé.

Quels moyens doit-on employer pour effectuer la pénétration des arbres de la manière la plus économique?

Dans mes premières expériences je soulevais, par des moyens convenables, les arbres sciés à leur base et je faisais plonger leur pied dans des récipients pleins de la liqueur que je voulais y introduire. L'absorption s'effectuait parfaitement, mais sous le rapport de la célérité et de l'économie du travail il y avait de graves inconvénients à procéder de la sorte, parce que le poids d'un arbre vert d'un fort diamètre est très considérable et qu'il ne suffit pas de réunir d'énergiques moyens de le soulever, il faut encore trouver un point d'appui solide pour le soutenir. Or ce point d'appui ne se rencontre souvent qu'à une distance considérable de la pièce qu'on veut préparer. Pour vaincre cette difficulté je recherchai si l'aspiration ne

s'exercerait pas également dans toutes les positions du végétal, et ayant reconnu qu'elle était toujours aussi énergique, je me décidai à opérer sur l'arbre couché sur le sol en adaptant à son pied d'une manière fort exacte un sac en toile imperméable faisant fonction de réservoir. C'est de cette manière que j'ai procédé avec succès un grand nombre de fois.

Ce n'est que plus tard que je me suis demandé si je ne pourrais pas préparer l'arbre sur pied en creusant une cavité dans son tronc et la mettant par des moyens convenables en communication avec un réservoir plein de liqueur. J'ai obtenu ainsi un succès remarquable et en variant la nature des liquides et multipliant les cavités de réception pour chacun d'eux, j'ai pu imprégner le même tronc de substances différentes et produire les accidents les plus variés. Je n'insiste pas aujourd'hui sur cet ordre de faits qui pourra peut-être un jour prendre de l'importance: je ferai seulement remarquer que dans ce mode de pénétration les liqueurs s'introduisent supérieurement et inférieurement dans tous les tubes séveux qu'a ouverts l'instrument, avec cette différence cependant que la colonne pénétrée conserve son épaisseur jusqu'à une hauteur considérable, tandis qu'elle diminue rapidement en s'avançant vers les racines.

J'ai cherché à simplifier et à rendre plus complète, dans ses résultats, cette méthode de préparation, et pour y parvenir j'ai adopté un nouveau procédé qui m'a déjà donné de bons résultats : voici en quoi il consiste.

Après avoir dépouillé l'arbre de celles de ses branches que l'expérience m'a appris ne pas être indispensables pour la mise en jeu d'une bonne aspiration, je le transperse dans sa plus grande épaisseur au moyen d'un ins-

trument qui y creuse un canal de 2 centimètres de diamètre; j'introduis dans ce canal une scie à large voie qui me sert à étendre linéairement l'ouverture à droite et à gauche, jusqu'à 1 pouce à peu près de la surface. J'ouvre ainsi la majeure partie des tubes séveux de la tige, et cependant j'en laisse suffisamment sur deux points opposés pour soutenir l'arbre dans sa position verticale. Ce travail terminé, je recouvre toutes les parties ouvertes avec une toile goudronnée que je fixe solidement, et j'adapte à l'une des ouvertures circulaires que j'ai eu soin de ne pas obturer un tube qui communique avec un réservoir

La force aspiratrice est-elle la même aux différentes époques de l'année, et varie-t-elle, pour chacune d'elles, selon les espèces d'arbres dans lesquels on l'observe?

Ma position ne m'a pas permis de réunir des observations assez nombreuses pour tout dire sur ce sujet; je ne puis présenter qu'un petit nombre de faits qui démontreront combien l'étude générale en serait intéressante et à quels résultats inespérés elle pourrait conduire.

Généralement, l'hiver est un temps de repos pour la circulation végétale; mais dans aucun cas, ce repos n'est complet pour aucune espèce. Je m'en suis assuré par des expériences faites sur le chêne, le charme, le platane, en décembre et février : j'ai vu dans ces mois froids, les liqueurs monter à plusieurs pieds, mais jamais à une si grande hauteur que dans le printemps, l'été ou l'automne. De ces trois dernières saisons, le printemps m'a paru la moins favorable pour une pénétration complète, et l'automne est celle qui donne les meilleurs résultats. Ce fait contrarie tout ce qui a été admis jusqu'à ce jour. Les botanistes, en effet, considèrent le printemps comme

l'époque de l'année où le mouvement de la sève est le plus actif. Cela tient probablement à ce qu'il n'a été fait aucune distinction entre les mouvements de la sève à la superficie et les mouvements à l'intérieur de l'arbre. J'ai lieu de penser qu'ils ne s'exécutent pas à la même époque, et je pourrais présenter à l'appui de cette opinion quelques faits qui la confirment. Mais le résultat auquel ils me conduisent s'écarte tellement de ce qui a été adopté jusqu'à ce jour, que je crains d'avoir mal vu. Je m'occupe de répéter mes expériences, et si, variées, elles confirment et éclairent ce que j'ai déjà observé, je les inscrirai dans le nouveau Mémoire que je me suis réservé de présenter à l'Académie.

Une exception remarquable se présente à cette loi qui commande au mouvement de la sève. Elle est offerte par les arbres résineux qui conservent leur feuillage vert jusqu'au printemps, parce que le mouvement circulatoire se prolonge en eux pendant tout l'hiver. J'en ai acquis la certitude en poursuivant, sur cette espèce d'arbres, des expériences en décembre et dans les premiers jours de janvier; il m'a été toujours possible d'imprégner, à ces époques de l'année, la totalité de leur tige. Ce fait devait être prévu, car la persistance de l'état frais et vert des feuilles, qui tendent toujours à se dessécher pour tomber ensuite, ne pouvait provenir que de ce qu'il leur arrivait incessamment des liquides que le mouvement séveux seul pouvait leur apporter.

Mais si le mouvement de la sève se prolonge pour cette classe d'arbres beaucoup plus tard que pour les autres espèces, sa réapparition, lorsqu'il a cessé d'exister, est beaucoup plus tardive (1). J'ai reconnu que le nouvel

(1) Le mouvement dont je parle est ce mouvement général qui permet

s'était élevée en sept jours à 27 et 30 mètres, l'expérience étant faite sur le peuplier.

Les quantités de liqueurs diverses qui peuvent être introduites par ce procédé sont-elles très considérables; l'absorption des liqueurs neutres est-elle plus abondante que celle des dissolutions à réaction acide ou alcaline?

Des faits secondaires qui se groupent autour du fait de l'aspiration, et qui en sont la conséquence, celui-ci est peut-être le plus remarquable. Les quantités de liqueurs introduites sont vraiment énormes.

Un platane de 30 centimètres de diamètre absorbe en sept jours 2^{hectolitres},50 de chlorure de calcium à 15°, et la même espèce d'arbre dans le même espace de temps mit à sec un réservoir qui contenait 2 hectolitres de pyrolignite de fer à 6°. Avec d'autres espèces, j'obtiens les mêmes résultats toujours avec promptitude, lorsque j'opère dans des circonstances favorables. *A priori*, des faits aussi remarquables ne pouvaient être prévus : tout portait à croire au contraire que la vitalité des vaisseaux serait diminuée par le contact de liqueurs si différentes de celles qu'ils charrient naturellement, et qu'il en résulterait un arrêt dans l'absorption. L'expérience est venue démontrer qu'il n'en était pas ainsi; mais citons des résultats plus précis.

Le 5 août je plonge l'extrémité d'une branche de platane dans du chlorure de calcium à 15°.

Elle pesait à cette époque 2620 gr.: ayant mis fin à l'expérience le 13, je constate qu'elle a aspiré 2000 gr. de chlorure, et que son poids s'est réduit à 2466 gr.

Une seconde expérience, faite également le 5 août sur du platane, m'a donné des résultats analogues.

La branche pesait 2880 gr. au commencement de l'expérience. Le 13 elle présentait encore le même poids, et avait absorbé 2430 gr. de chlorure de calcium.

Une troisième branche de platane pesant 4000 gr. n'avait aspiré après huit jours d'immersion que 880 gr. de pyro-lignite à 8°. Ici l'absorption du pyro-lignite a été relativement beaucoup moins considérable que celle du chlorure de calcium. Tout porte à penser que ce résultat est dû à ce qu'agissant comme astringent, ce sel resserre les vaisseaux, les crispe en quelque sorte, et réduit ainsi beaucoup leur capacité. L'état de raccornissement que présentent toujours les feuilles indique une action de ce genre, qui ne se montre plus lorsqu'on opère avec le chlorure de calcium (1). Dans ce dernier cas, au contraire, la feuille reste molle et flexible même, après deux ans d'abandon à elle-même.

Le volume de la molécule du corps qu'on veut introduire joue aussi certainement un rôle remarquable. Il ne sera peut-être pas impossible de la mesurer comparativement en la présentant à l'aspiration des vaisseaux des dif-

---

(1) Je dirai à cette occasion que les modifications que présentent les feuilles sous l'influence des divers agents qu'on fait pénétrer par absorption dans la tige qui les supporte, m'a permis de mesurer avec une grande méthode le pouvoir toxique de diverses substances. Ainsi à la même heure et le même jour, ayant plongé des branches de peuplier de même volume, arrachées à la même hauteur sur le même arbre; les ayant plongées, dis-je, dans des vases différents qui contenaient de l'eau, des chlorures de calcium, de sodium, de l'acide pyro-ligneux, de l'acide sulfurique, de l'acide hydro-chlorique, de l'acide arsénieux, des sulfates de zinc, de fer, de cuivre, du deutochlorate de mercure, etc., j'ai reconnu que l'absorption des cinq premières liqueurs continuait à s'effectuer par l'aspiration des feuilles restées saines, alors que depuis longtemps toute aspiration avait cessé dans les branches à feuilles fanées et crispées, qui plongeaient dans les autres dissolutions.

férentes espèces de bois, et un succès dans cette direction peut ouvrir une carrière scientifique nouvelle, et offrir à l'analyse des moyens de séparation exacte de corps qui n'ont pu encore être étudiés qu'après avoir subi une modification dans leur nature, provoquée par les moyens mis en usage pour les isoler.

Afin de me rendre compte des quantités des différentes substances absorbées, j'ai répété un grand nombre de fois les pesées dont je parlais tout-à-l'heure, et j'ai toujours obtenu des résultats semblables pour les mêmes essences d'arbres. Toujours ce sont les mêmes matières qui se sont introduites en grande quantité ou qui n'ont pénétré qu'en bien moindre proportion. Tous les sels neutres sont dans le premier cas et tous les sels acides ou alcalins dans le second.

Pour reconnaître quelle relation existait entre les quantités de matières introduites dans les branches et celles qui étaient absorbées par le tronc même des arbres, j'ai eu recours à l'incinération de la substance de leurs diverses parties, et j'ai pu ainsi m'assurer que les résultats ne présentaient que des différences peu marquées.

La pénétration est-elle toujours complète?

Dans les bois blancs on trouve un tube central de diamètre variable qui résiste à l'imprégnation; dans les bois durs ce sont les parties les plus centrales du cœur qui se conservent dans leur état naturel.

Ce fait est digne d'attention et me paraît très fécond dans ses résultats, sous le double point de vue industriel et physiologique.

Dans les bois blancs, cette partie centrale est reconnue par ceux qui mettent le bois en œuvre comme la moins résistante et la plus corruptible. Elle ne s'imprègne pas,

parce qu'il n'y a plus de circulation, plus de vie, c'est du bois mort déposé au milieu de parties parfaitement vivantes. Plusieurs observations intéressantes donnent de l'appui à cette manière de voir, qui pourra conduire à apprécier plus pertinemment la qualité des bois. Ainsi j'ai reconnu que cette non-pénétration apparaissait ailleurs qu'au centre des tiges; elle se retrouve disséminée sous toutes les formes possibles et avec une étendue variable dans divers points de la même tige. A côté d'une bande, d'une fibre parfaitement pénétrées se trouvent une autre bande, d'autres fibres qui ne le sont pas, et cet accident se répète quelquefois très souvent sur le même tronc. Quelle en est la cause? Un peu d'attention suffit pour la reconnaître matériellement dans le plus grand nombre des cas, et l'apprécier par le raisonnement, lorsqu'elle n'est plus aussi évidente. C'est toujours à un obstacle à la circulation que sont dus ces accidents, et presque constamment à la base des faisceaux non imprégnés on trouve un nœud ou une carie. Aucun mouvement ne pouvait donc se produire pendant la vie de ces parties de tige, et il n'est pas étonnant qu'aucune pénétration ne puisse avoir lieu après l'abattage. C'est du bois mort, je le répète, qui doit se détruire plus promptement que le bois voisin, puisqu'il obéit depuis plus longtemps aux influences qui altèrent toutes les matières organiques. Je sais tout ce qu'il y a de hasardé dans une pareille opinion, mais je comprends aussi que des études faites pour l'appuyer ou la détruire pourront être très curieuses : je pose des jalons.

Cette irrégularité de pénétration donne lieu quelquefois à des accidents très remarquables : j'ai des pièces de bois qui lui doivent l'aspect du marbre (1).

---

(1) Cette portion centrale, ce cœur des bois blancs varie selon l'âge,

Quant à la non-pénétration des parties les plus centrales du cœur du chêne, de l'ormeau, etc., je la considère également comme une preuve que le mouvement circulatoire y a cessé depuis longtemps; c'est encore une matière morte déposée au milieu de bois plein de vie. Cette proposition devra trouver de nombreux contradicteurs, car le cœur du chêne est généralement considéré comme la partie la plus résistante de ce bois. Pour répondre à cette objection je ferai une remarque et je citerai un fait.

Le fait, je le tiens de M. Émery, ingénieur en chef des ponts-et-chaussées; il m'a assuré que dans un piquetage en bois de chêne, il avait reconnu que toutes les pièces, d'ailleurs saines ou à peu près à l'extérieur, étaient complétement vermoulues dans leur partie la plus centrale, et que cette altération se représentait toujours pour le chêne dans les mêmes circonstances.

Quant à la remarque, la voici : dans la distinction ordinaire qu'on fait entre l'aubier et le cœur du chêne, on s'appuie sur la différence de couleur que présente la coupe perpendiculaire à l'axe. Tout ce qui est blanc ou à peu près, c'est de l'aubier; tout ce qui est plus foncé, c'est du cœur. En admettant cette distinction et la basant de la même manière, nul doute que l'aubier ne soit bien plus altérable que le cœur; mais la distinction n'est plus la même lorsqu'on l'appuie sur le fait de la pénétration et qu'on considère comme aubier tout ce qui s'imprègne et comme cœur tout ce qui résiste. L'aubier alors s'est beaucoup avancé vers le centre, et constitue les $\frac{3}{4}$ de la masse du

---

sous le rapport du volume de bois qu'il représente. Dans les arbres d'un grand âge, il est proportionnellement plus considérable que dans ceux plus jeunes. J'ai expérimenté un pin de 85 ans dans lequel il représentait plus du cinquième du cube du bois.

bois (1), et ce pourrait bien être lui seul, substance pénétrable dans laquelle le mouvement circulatoire existait, qui présente cette résistance à l'altération; c'est probablement faute d'observations sérieuses qu'on a admis dans le cœur le plus central des propriétés qui ne subsistent que dans les parties intermédiaires et vivantes qui se trouvent entre ce cœur et l'aubier. Là encore, pour formuler une opinion définitive, il faut s'en rapporter à de nouvelles expériences.

Je terminerai cette énumération de tous les faits les plus saillants qui se rattachent à la pénétration des bois, en citant une expérience dont cette étude a été l'occasion; elle me paraît renfermer de bons éléments pour décider, dans l'intérêt de la conservation des bois, quelle est l'époque qui convient le mieux à leur abattage.

On sait que cet abattage a toujours lieu en hiver : la recommandation de couper les bois à cette époque se fonde sur cette fausse idée que les arbres abattus en hiver contiennent moins de sucs que ceux jetés à bas dans les autres saisons. Cette pratique se continue depuis des siècles, et rien n'indique qu'on soit disposé à l'abandonner.

Je la crois cependant essentiellement pernicieuse pour la conservation des bois, et je pense que leur abattage en été ou mieux en automne serait infiniment préférable. Voici l'expérience qui justifie la hardiesse de cette opinion.

---

(1) Tous les bois durs ne se ressemblent pas sous le rapport du volume du *cœur* impénétrable, comparé aux parties qu'il est possible d'imprégner. Ainsi, tandis que dans des chênes de cote, l'expérience m'a démontré qu'on pouvait parvenir à pénétrer les trois quarts de la masse, j'ai vu aussi d'autres chênes qui avaient crû sur le même terrain ne s'imprégner qu'au dixième. L'époque de l'abattage n'était pas, il est vrai, la même, mais il ne m'a pas encore été permis de reconnaître si la saison était l'unique cause de la différence.

Si après avoir coupé une branche ou un petit arbre, on adapte à l'extrémité de la tige un tube en U, ayant de très longues branches et rempli d'eau au cinquième, on remarque qu'une aspiration très forte s'exerce sur l'air interposé entre le bout de la branche et la surface de l'eau. Celle-ci s'élève peu à peu et parvient bientôt à une grande hauteur, pour rester stationnaire lorsque la force aspiratrice s'est éteinte. J'ai constaté, à mon grand étonnement, que le volume d'air absorbé égalait presque le cube de la branche elle-même, dont on avait défalqué les petits rameaux.

Cette expérience me semble parler d'elle-même : une grande quantité d'air va évidemment remplacer l'eau qui s'écoule par les feuilles. J'en conclus que si l'abattage avait lieu dans la saison où la sève est en mouvement, et que, contrairement aux pratiques usitées, on ne dépouillât pas l'arbre de son feuillage, cette introduction naturelle et abondante d'un air sec dans les tubes séveux, activerait d'une manière extraordinaire la dessiccation.

De la dureté.

Je compléterai ce que j'ai dit sur l'emploi du pyro-lignite de fer en faisant remarquer que non-seulement il assure la conservation, mais que sa présence ajoute à la densité du bois et paraît exercer sur la fibre ligneuse une action toute particulière. Il la durcit au point que le bois une fois préparé, présente aux instruments tranchants ou à tout autre effort mécanique une résistance extraordinaire, et qui est au moins double de sa résistance naturelle. Tous les ouvriers auxquels j'ai donné de tels bois à mettre en œuvre n'ont pas manqué de me confirmer, par

des plaintes réitérées sur la difficulté du travail, cette observation que je crois essentielle.

De la flexibilité et de l'élasticité des bois.

Après avoir complété mes recherches sur la conservation des bois, je me suis occupé de leur flexibilité et de leur élasticité.

Ces qualités sont surtout recherchées par la marine : les bois qui les présentent et les conservent le plus longtemps lui offrent des garanties de durée et de service telles, qu'elle n'hésite pas à payer les mâtures de sapin du nord cinq fois plus que ne lui coûteraient celles exécutées avec nos sapins des Pyrénées ou les pins de nos landes. Si en partant de cette application capitale, on parcourt le cercle des industries qui emploient le bois, on retrouvera presqu'à chaque pas le besoin de cette flexibilité et de cette élasticité que le bois perd toujours de plus en plus en se desséchant.

J'ai recherché les moyens de développer ces qualités à tous les degrés dans le bois sans altérer sa résistance, de telle sorte que, même en dehors des conditions d'humidité extérieure qui les maintiennent, elles puissent persister et ne subir aucune des influences qui les font si tôt disparaître.

L'étude seule des causes qui déterminent ces conditions si précieuses pouvait me conduire à la connaissance des matières dont l'introduction intra-vasculaire devait, ou les maintenir en eux, ou les leur communiquer artificiellement. J'ai donc marché dans cette voie toute rationnelle en appuyant l'observation d'expériences, et j'ai été conduit à reconnaître :

1°. Que la flexibilité et l'élasticité des bois est généra-

lement en raison de l'humidité qu'ils retiennent, que ces qualités ne persistent qu'avec cette humidité, dont alors la présence peut toujours être constatée, même dans les bois les plus secs et après un long usage ;

2°. Que dans des exceptions nombreuses elles paraissent dépendre de la constitution organique du bois ;

3°. Qu'enfin, dans certaines circonstances, on peut probablement les attribuer à la composition même du bois, envisagée sous le rapport des sels alcalins qu'il renferme.

J'ai négligé à dessein d'entrer dans les explications scientifiques de nature à justifier les opinions que j'émets à ce sujet, opinions, qui du reste, et quoique appuyées sur de nombreuses observations et expériences, ont encore besoin de se confirmer. Au surplus, je poursuis ce but par des recherches sur une grande échelle qui demandent l'aide du temps.

Je me borne aujourd'hui à considérer la flexibilité et l'élasticité des bois sous le point de vue de leur relation avec l'humidité qu'ils renferment, et je vais indiquer le moyen auquel j'ai recours non-seulement pour faire persister, mais pour augmenter encore cette élasticité et cette flexibilité, et les porter à un degré vraiment extraordinaire. Il m'a suffi, pour obtenir ce résultat, d'introduire dans le bois par voie d'absorption vitale, un sel déliquescent qui n'agit pas seulement comme élément conservateur de l'humidité, mais qui paraît aussi produire l'effet des corps huileux pour développer dans le bois une souplesse qu'il est loin de présenter au même degré immédiatement après l'abattage.

Dans mes premiers essais j'ai fait usage du chlorure de calcium : ce composé est à bas prix, et je me proposais de l'employer dans tous les cas ; mais en réfléchissant qu'une grande consommation en augmenterait peut-être la valeur

au-delà des limites convenables pour cette application, je me mis à la recherche d'une substance encore moins coûteuse, et je fus assez heureux pour penser aux eaux-mères des marais salants, produit perdu qu'on pourrait désormais recueillir pour l'application dont je parle et dans un autre but que j'indiquerai. Ces eaux-mères sont essentiellement composées de chlorures déliquescents, et leur production est pour ainsi dire illimitée : elles m'ont donné les mêmes résultats que le chlorure de calcium.

Au surplus, quel que soit le sel déliquescent qu'on choisisse, il donne toujours au bois la flexibilité et l'élasticité à tous les degrés possibles. Elles sont peu marquées avec des dissolutions très étendues, et des dissolutions concentrées rendent ces propriétés excessives. En un mot elles se développent en raison du degré aréométrique des liqueurs qu'on emploie.

Mes expériences ont été particulièrement faites sur le pin, qui est peut-être le bois le plus cassant. Je l'ai chargé de dissolutions concentrées pour le faire débiter en planches très minces. Celles qui avaient 3 millimètres d'épaisseur et 60 centimètres de longueur pouvaient, sans se briser, être fortement tordues dans leur longueur, former l'hélice en tous sens, ou décrire trois cercles concentriques complets. Elles revenaient immédiatement à la ligne droite lorsque la force cessait d'agir ; après dix-huit mois de préparation ces propriétés ne se sont pas affaiblies.

Tout me porte à penser que ces dissolutions salines pourront aussi assurer la conservation du bois ; mais pour agir avec plus de certitude, j'y mélange un cinquième de pyro-lignite brut de fer.

Il était à craindre que la peinture ou le vernis ne pussent être appliqués d'une manière solide sur des bois ainsi

préparés : je me suis assuré qu'ils y adhéraient avec autant de force que sur du bois ordinaire.

Les circonstances ne m'ont pas permis d'étudier complétement les bois préparés de la sorte dans leur résistance comparative et sur de grosses pièces, mais des ordres donnés par MM. les Ministres de la Marine et des Travaux publics vont me fournir les moyens d'entrer à cet égard dans une série d'expériences sur une grande échelle ; je suis déjà en mesure d'assurer que sous masse de 4 décimètres d'équarrissage, ces bois ne se dessèchent jamais d'une manière complète par l'action du soleil le plus brûlant, même après des mois entiers d'exposition ; le peu d'humidité qu'ils perdent le jour, la nuit la leur rend, et il en résulte que leur dessiccation ne dépasse jamais certaines limites. Ce fait est intéressant à noter en vue des mâtures exposées sous certaines latitudes à un dessèchement qui en facilite la rupture.

Je n'énumérerai pas les secours que les industries diverses pourront retirer de cette découverte, ne voulant aujourd'hui insister que sur le fait capital de la pénétration intravasculaire et sur les résultats généraux qui en découlent (1).

---

(1) Je ne puis m'empêcher de citer un fait qui me paraît démontrer que les liquides introduits par voie d'absorption vitale, sont réellement renfermés dans l'intérieur des vaisseaux dont les parois imperméables les maintiennent emprisonnés, même après la mort du végétal.

Ayant abandonné à elles-mêmes des feuilles de platane *complétement développées*, et pénétrées de fortes dissolutions de chlorure de calcium, je ne fus pas peu surpris de voir que, pendant plus de deux mois, à mesure que le contact de l'air à leur surface contractait leur tissu, et tendait ainsi à diminuer la capacité de leurs vaisseaux, elles se déchargeaient par leur pédoncule seul d'une partie de la matière introduite : si les vaisseaux eussent été perméables, sans nul doute, au lieu de suivre un si

Du jeu des bois et des moyens d'y remédier.

Le bois mis en œuvre, quelque sec qu'il soit, augmente et diminue incessamment de volume selon les influences atmosphériques; il en résulte des disjonctions qui sont le désespoir des constructeurs, et qui deviennent excessives lorsque le bois employé n'était pas dans un état de dessiccation suffisant.

Cette dessiccation, qui se fait très longtemps attendre pour les bois de moyenne dimension, est d'autant plus tardive pour les fortes pièces. Il en résulte qu'en raison de la masse des bois annuellement exploités, un énorme capital, ainsi détourné de l'industrie, reste inactif.

Ces inconvénients ont, depuis longtemps, attiré toute l'attention des industriels qui exploitent le bois, et ont beaucoup préoccupé les ingénieurs du département de la Marine.

On a cherché et l'on a obtenu une dessiccation plus rapide en opérant l'équarrissage au moment même de l'exploitation des forêts; mais la perte de temps est encore considérable, malgré le recours à des empilages mieux combinés sous des hangars et sur un sol choisi.

---

long trajet, la liqueur se fût écoulée au point même où la contraction avait lieu. Des feuilles moins avancées dans leur développement, et dont le tissu vasculaire ne présentait pas, par conséquent, la même résistance, se sont déchargées dans les mêmes conditions par tous les points de leur surface.

Je dirai à cette occasion, qu'imprégnées de chlorure de calcium, ces feuilles présentaient, dix-huit mois après leur préparation, une résistance au moins égale à celle qu'elles offraient sur l'arbre lui-même. Ce fait tend à démontrer que la présence du chlorure de calcium ne diminue en aucune manière les forces du tissu végétal.

On a essayé aussi, sans plus de succès, l'immersion préalable des bois dans l'eau douce ou l'eau salée.

Quant à la dessiccation obtenue au moyen de fours ou d'étuves, sans parler des frais onéreux qu'elle entraîne, il est reconnu que les bois ainsi préparés reprennent à l'air une partie de l'eau qu'on leur avait enlevée, et ne tardent pas à se tourmenter comme les autres.

Enfin on s'est servi de la vapeur. Il ne m'a pas été possible d'avoir des renseignements exacts sur ce procédé et ses résultats, et j'ai encore moins pu me rendre compte *à priori* des bons effets qu'on pourrait en retirer.

La question étant donc demeurée sans solution, me parut entière, et je l'abordai en étudiant à la fois et la nature et la cause des inconvénients auxquels il s'agissait de remédier.

Il me fut facile de reconnaître bientôt que les changements successifs de volume que le bois éprouve, provenaient uniquement de son hygrométricité, qui elle-même était entièrement liée à la porosité et à la présence dans son tissu de matières avides d'eau.

Le meilleur remède contre un tel mal consistait évidemment à obturer tous les pores et à empêcher ainsi l'air de venir déposer dans le bois, ou de lui enlever continuellement ces minimes proportions d'eau, qui étaient l'unique cause des contractions ou des dilatations qu'il éprouvait.

C'est en réfléchissant aux moyens d'obtenir ce résultat que je fus conduit à remarquer que les disjonctions ne commencent à se manifester dans le bois brut qu'à une époque avancée de sa dessiccation, et lorsqu'il est sur le point de perdre le dernier tiers d'eau qu'il renferme. Les *lui conserver toujours* me parut de suite un moyen infaillible de prévenir ce travail jusque alors inévitable. Je m'ar-

rêtai à cette pensée, et je procédai immédiatement à des expériences pour en reconnaître la valeur.

Tous les faits sont venus confirmer mes prévisions. Les bois maintenus invariablement humides dans de certaines limites, au moyen de la pénétration d'un chlorure déliquescent, restent immobiles dans leur volume, à quelque variation atmosphérique qu'ils soient exposés : ils changent bien encore de poids, et même dans une proportion beaucoup plus considérable que les bois naturels; mais ces changements s'exécutent de telle sorte, qu'il n'en résulte pas de modification de forme. Les fibres restent à leur place, les liens qui les unissent ne se distendent ni ne se brisent, et le bois ne paraît avoir obéi intimement à aucune influence.

Afin de juger jusqu'à quel point ce procédé rendait entière la protection contre le jeu, j'ai fait exécuter avec des bois préparés, des tablettes de grande dimension et de très mince épaisseur, dont les unes étaient laissées telles qu'elles sortaient des mains de l'ouvrier, et les autres étaient peintes sur une ou deux faces. Observées un an après leur assemblage, ces tablettes sont restées immobiles, tandis que d'autres en bois naturel et identiquement confectionnées s'étaient extraordinairement voilées.

L'emploi des chlorures, si avantageux pour prévenir le travail des bois, a aussi pour effet de réduire de beaucoup le temps de sa dessiccation. On économise tout celui qui est nécessaire pour la vaporisation du dernier tiers de l'eau qu'il contient.

Cette propriété ainsi conservée aux bois, permettra de les employer avec assurance à la confection de tous les meubles et de toutes les clôtures des appartements, sans avoir à craindre les disjonctions si fatales aux meilleurs ouvrages.

En introduisant en mélange avec les chlorures terreux un cinquième de pyro-lignite de fer, on assurera leur conservation indéfinie.

Des moyens de diminuer l'inflammabilité et la combustibilité des bois de construction.

Lorsque j'eus reconnu qu'il m'était possible de conserver toujours au bois une certaine humidité en l'imprégnant de chlorures terreux, il me fut facile de concevoir qu'au moyen de la même substance je pourrais non-seulement beaucoup diminuer son inflammabilité, mais encore rendre très difficile la combustion de son charbon soustrait au contact de l'air par la fusion des sels terreux à sa surface et dans sa masse.

Ces prévisions ont été confirmées par l'expérience : j'ai parfaitement constaté que ces bois préparés avec ces sels ne s'enflammaient que très difficilement et s'incinéraient avec une lenteur excessive, de sorte qu'on pouvait les considérer, pour ainsi dire, comme incombustibles, et les employer comme tels dans les circonstances où cette propriété devenait d'un grand intérêt pour les constructions.

Ainsi, deux cabanes exactement semblables ont été construites, l'une en bois préparé, l'autre en bois ordinaire : pour les incendier on y a mis le feu avec une égale quantité de matières combustibles. La dernière était déjà réduite en cendres alors que les parois intérieures de l'autre étaient à peine carbonisées sans persistance de la combustion.

Des faits de cette nature et d'autres que j'omets à dessein, me paraissent concluants et m'autorisent à penser que les bois préparés aux chlorures terreux sont dans des conditions de résistance à l'inflammabilité et à l'entretien

de la combustion telles, qu'il en résulte la presque impossibilité des incendies, hors le cas cependant où ils seraient non-seulement provoqués, mais alimentés par des matières étrangères à la construction du bâtiment.

De l'introduction dans le bois des matières colorantes, odorantes et résineuses.

Pour terminer l'énumération des substances variées dont l'introduction est obtenue par la force vitale de l'aspiration, il me reste à parler des matières colorantes, odorantes et résineuses.

Ces deux dernières classes de substances ne peuvent être introduites qu'en dissolution dans l'alcool étendu d'eau ou dans diverses essences. La pénétration est alors facile, et les bois conservent l'odeur qu'on leur a communiquée avec la même persistance que ceux dont l'odorification est naturelle. Les bois imprégnés de résines sont d'une inflammabilité extrême et se laissent difficilement pénétrer par l'eau. Je n'insiste pas davantage sur ces diverses propriétés.

Quant à la coloration, elle peut être produite ou par des substances minérales, ou par des matières végétales. Dans le premier cas, ce n'est pas une substance déjà colorée qu'on introduit : on présente successivement à l'aspiration deux corps dont la décomposition réciproque peut déterminer la formation d'un troisième corps coloré. J'ai obtenu plusieurs fois la coloration bleue en faisant pénétrer l'un après l'autre un sel de fer et le prussiate de potasse. En suivant le même mode d'opérer et variant les matières minérales, on varierait aussi les couleurs à obtenir.

Les matières végétales ne s'introduisent pas avec la

même facilité que les précédentes ; certains bois se refusent même à leur pénétration, quelque limpides que soient les dissolutions qu'on leur présente.

En réfléchissant à ce fait, n'est-il pas naturel de se demander s'il ne proviendrait pas d'une différence de volume entre les molécules minérales et les molécules végétales, et ne pourrait-on pas faire servir les vaisseaux séveux des diverses espèces de bois à la mesure de ce volume ?

TABLEAU indiquant l'action protectrice qu'exercent végétales très altérables placées

Toutes ces expériences ont été faites à la même époque, avec les mêm tenant en dissolution des poids différents des corps dont on voulait a tant ces diverses substances dans des vases sous tous les rapports pareil quantités d'eau pour remplacer celle qui s'évaporait.

FARINE DE FROMENT, 62 GRAMMES. — L'expérience a commencé le 25 févr

EAU SIMPLE.	DEUTOCHLORURE DE MERCURE.	SULFATE DE FER.	PYRO-LIGNATE DE FER A 8.	ACIDE A
Pour établir un point de comparaison, j'ai humecté les 62 gr. de farine avec 80 gr. d'eau, et j'ai observé que, le 5 mars, toute la masse était couverte de moisissure et dégageait une grande quantité de gaz putride.	Trois expériences ont été faites avec ce corps. Dans la 1re, les 30 gr. d'eau contenaient 2 décigr. de deutochlore. Dans la 2e, 4 déc. Dans la 3e, 6 déc. Après deux mois d'observation, aucune de ces masses ne présentait aucun indice d'altération.	Cinq expériences avec ce sel. Dans la 1re, les 30 g. d'eau tenaient 2 décigr. en dissolution. Dans la 2e, 4 déc. Dans la 3e, 6 déc. Dans la 4e, 1 gr. Dans la 5e, 2 gr. Dans tous ces cas la moisissure n'a été retardée que de quelq. jours. Elle était complète le 12 pour toutes les expériences.	Huit expériences. La 1re, avec 1 décigr. La 2e, avec 2 décigr. La 3e, avec 3 décigr. La 4e, avec 4 décigr. La 5e, avec 5 décigr. La 6e, avec 6 décigr. La 7e, avec 7 décigr. La 8e, avec 8 décigr. Dans le 1er cas, la moisissure n'a apparu que le 10. Dans le 2e, le 12. Dans le 3e, le 15. Dans le 4e, le 20. Et encore, dans tous ces cas, elle n'avait envahi, aux époques indiquées, qu'une partie de la surface et n'était complète que huit jours plus tard. Pour les 5e, 6e, 7e et 8e expériences, il n'y avait pas de moisissure le 25 avril.	Quatre exp La 1re, ave La 2e, avec La 3e, avec La 4e, avec Dans le 1er sissure a com et était comp Dans le 2e mencé le 12 plète le 18. Dans le 3e, commencé l complète le Dans le 4e pas d'altérat Il est à re pour les de expériences nieux était e partie à l'é mélange.

SCIURE DE BOIS FRAICHE.

Quelques expériences faites avec de la sciure de bois formée avec le bois vert tendraient à me faire c de pyro-lignate à 8 exerce une protection plus efficace que 1 décigr. de deutochlorure, ce qui est contra vations faites sur la farine et la pulpe de betterave.

D'ailleurs, l'altérabilité de la sciure fraîchement faite est incomparablement plus grande que celle d bois sec, de quelque quantité d'eau qu'on pénètre cette dernière. Ce fait est remarquable.

*contre les décompositions qu'éprouvent certaines matières
nditions d'humidité et de température.*

;étales, sur lesquelles on a toujours versé la même quantité de liquide
rotectrice. Les conditions d'humidité ont été conservées égales en met-
ne lieu, et dans lesquels on a versé, aux mêmes époques, les mêmes

'ULPE DE BETTERAVE dans le jus de laquelle les substances expérimentées
;té mises en dissolution. — L'expérience a commencé le 25 février 1838.

ATURELLE.	DEUTOCHLORURE DE MERCURE.	SULFATE DE FER.	PYRO-LYGNATE DE FER A 8.
ésente plusieurs e 3 mars. aissure occupe le face. plète le 5 mars.	Les six expériences faites avec le deuto-chlorure ont toutes offert une complète protection. Dans celle où ce corps était en moins grande quantité, il y en avait un décigr.	Dans les six expériences, la quantité de sel la moindre était de 3 décigr., et la plus forte de 1 gr. et demi. Le 6 mars, tout était complétement moisi.	Il a fallu 1 gr. de ce sel pour opérer une protection complète. Toutes les quantités en-dessous du gramme n'ont eu pour effet que de retarder plus ou moins la décomposition.
RO-LIGNEUX.	ACIDE SULFURIQUE.	SULFATE DE CUIVRE.	SULFATE DE ZINC.
cet acide ont com-pêché l'altération. rience tend à dé-puissance protec-osote et autres hui-les que renferme ligneux. galement sentir la ne pas pousser trop ition de l'acide par ci entraine la sépa-créosote.	Je l'ai employé depuis 1 décigr. jusqu'à 1 gr. et demi. Il a à peine retardé de quelques jours l'altération dans le dernier cas.	Ce sel, employé dans les proportions de 1 décigr., 2 décigr., 5 décigr., 1 gr. et 1 gr. et demi, n'a retardé que de deux jours la décomposition.	Les résultats fournis par le sulfate de zinc sont en tout pareils à ceux donnés par le sulfate de cuivre.

MÉMOIRE

Sur le courant secondaire de la batterie électrique;

PAR M. P. RIESS.

Lorsqu'un corps conducteur se trouve dans le voisinage du fil conjonctif de la batterie électrique pendant la durée de la décharge, il se développe dans ce corps de l'électricité qui se propage dans une direction déterminée, et qui s'évanouit en suivantcette direction, pourvu que la forme du corps le permette. Ce mouvement d'électricité dans un sens déterminé constitue le *courant secondaire* de la batterie qui est indiqué par les effets du fil métallique qu'il parcourt. Le fil aimante une aiguille d'acier, placée transversalement à sa direction, et il dilate, en s'échauffant, l'air d'un thermomètre dans la boule duquel il est enfermé. J'ai étudié le courant secondaire principalement à l'aide de la dernière indication, et je vais rapporter les résultats de mes recherches qui me semblent offrir quelque intérêt. Peut-être ces résultats obtenus par l'électricité ordinaire éclairciront-ils tant soit peu les phénomènes connus de l'induction galvanique et magnétique desquels ils se rapprochent visiblement; toutefois il faut se rappeler que ces derniers phénomènes ont été étudiés par rapport aux effets magnétiques et physiologiques du courant d'induction, et qu'il ne serait pas permis de présupposer la parfaite identité des résultats obtenus par des moyens divers.

Je dois remarquer historiquement que j'ai cru avoir observé le premier le courant secondaire de la batterie,

indiqué par l'aimantation, au mois de février 1839 (1) ; comme je l'ai appris depuis, M. Henry, à New-Jersey, dans les États-Unis, l'avait observé de la même manière quelques mois auparavant, en novembre 1838 (2). Probablement, le même phénomène est décrit dans un mémoire de M. Marianini intitulé : *Sulle correnti per induzione leida elettrica* (3) que je n'ai pu me procurer (4).

§ I. *Direction du courant secondaire.*

La direction d'un courant étant indifférente quant à l'échauffement qu'il produit dans un fil homogène, le thermomètre n'en peut pas donner l'indication. Il faut pour cela recourir à la propriété magnétique du courant ; n'ayant pas réussi à faire dévier une aiguille de boussole par le courant secondaire, j'ai étudié l'aimantation qu'il communique aux aiguilles d'acier. Un fil de cuivre, long de quelques pieds, a été interposé dans le circuit de la batterie, après avoir été roulé en hélice. J'ai enveloppé cette hélice (hélice principale) d'un tube de verre, puis j'ai également roulé en hélice (hélice secondaire) sur ce tube, un autre fil de cuivre dont les bouts libres étaient liés aux extrémités d'une troisième hélice de quelques pouces de longueur qui recevait une aiguille à coudre (long. 13‴, 9, diamètre 0‴, 19) (5) préalablement exa-

(1) *Poggendorff Annalen*, tome 47, page 55.

(2) *Transact. of the Americ. Phil. soc.*, tome VI, page 17.

(3) *Memorie di Fisica sperimentale*, Modena, 1838.

(4) M. Riess ne pouvait savoir que, dès 1834, M. Masson, alors professeur de Physique au collége de Caen, avait obtenu l'aimantation par le courant secondaire. M. Masson employait des fils droits ; il arrivait, sinon à des changements de signe, au moins à une aimantation nulle par l'augmentation de la décharge. La lettre de M. Masson adressée à l'Académie des Sciences ne reçut point, à cette époque, assez de publicité.

(5) On indique par ′, ″, ‴, pieds, pouces, lignes françaises.

minée. L'aiguille était placée pour cet examen sur une règle fixée très près d'une boussole sensible, et on l'a regardée comme non magnétique quand ses deux extrémités ont attiré le même pôle de la boussole. L'aimantation préexistante de l'aiguille qu'on essayait était indiquée par une action répulsive.

En faisant varier et le nombre des jarres employées et la quantité d'électricité accumulée, on trouve toujours les aiguilles mentionnées et onze autres d'un diamètre plus grand (0^{m}, 29) aimantées dans le même sens par le courant secondaire, pourvu que le circuit de la batterie soit d'une conductibilité très parfaite. La batterie a été chargée d'électricité positive, les hélices étaient enroulées dextrorsum et l'extrémité A (*voyez* la figure) de l'hélice principale regardait l'armature intérieure de la batterie : or comme l'aiguille placée dans l'hélice CM avait toujours le pôle nord (qui se dirige vers le nord de la Terre) à l'extrémité M, on voit qu'elle était rendue magnétique par un courant marchant de C vers M. On tire de là la conclusion suivante :

« Le courant secondaire, excité par le fil conjonctif de la batterie électrique dans un fil voisin et parallèle est dirigé dans le même sens que la décharge de la batterie. »

En variant ces expériences, il faut prendre garde d'en tirer des conclusions générales relativement à l'intensité et au sens du courant. D'après la belle découverte de M. Savary, la polarité d'une aiguille aimantée par l'électricité ordinaire ne montre pas *l'intensité* de la décharge et en beaucoup de cas elle n'en indique pas même la *direction :* M. Savary a placé (1) successivement des aiguilles

---

(1) *Annales de Chimie*, tome XXXIV, page 30.

toutes pareilles dans une hélice qui transmettait des décharges électriques de plus en plus fortes. Il a trouvé une périodicité dans l'intensité et six fois des changements dans le sens de l'aimantation. La période de l'intensité et le nombre des changements sont altérés par l'étendue de la batterie, la conductibilité du circuit entier et par la grosseur et la trempe des aiguilles employées, comme M. Savary l'a montré par des expériences ingénieusement variées. Ce phénomène extrêmement curieux est donc relatif à l'aimantation ; on ferait un cercle vicieux en supposant l'aimantation régulière et la direction du courant changeant brusquement. J'observe cela parce que M. Henry a avancé, dans le Mémoire précédemment cité (§ 116 et suiv.), que le courant secondaire de la batterie, indiqué par l'aimantation, change de direction selon la distance de l'hélice principale à l'hélice secondaire, et parce qu'il prétend expliquer par ce changement les expériences de M. Savary.

Les circonstances qui modifient l'aimantation par le courant principal de la batterie, n'altèrent pas moins l'aimantation par le courant secondaire. Je vais donner les résultats de quelques expériences qui le prouvent. Ce sont en quelque sorte des corollaires de celles de M. Savary qui restent encore sans explication. Ainsi, tout en laissant invariables l'hélice principale, l'hélice secondaire et l'hélice de l'aiguille, et en se servant toujours de la même sorte d'aiguilles, on pourra néanmoins faire varier l'aimantation produite par la décharge de la même quantité d'électricité.

J'ai observé une variation de l'intensité et du sens de l'aimantation, en changeant le nombre des jarres de la batterie, ou en allongeant le circuit secondaire. Une interruption pratiquée dans ce circuit où le courant

était forcé de passer avec une étincelle a une grande influence sur l'aimantation ; elle l'a portée assez souvent au maximum. La manière la plus efficace de modifier l'aimantation par le courant secondaire, est d'allonger le circuit principal de la batterie. Ce circuit était constamment composé d'un excitateur universel, d'une bande de cuivre qui touchait à l'armature extérieure de la batterie, et d'un fil de cuivre de 7′ 10″ de longueur sur $\frac{1}{2}$‴ de diamètre, dont une partie de 2′ 4″ de longueur restait rectiligne, tandis que l'autre partie enroulée formait l'hélice principale (hélice I). Sur un tube de verre qui entourait cette hélice, se trouvait un fil de cuivre (long de 16′) roulé en hélice (hélice II), sur une longueur de 11″, et dont les extrémités communiquaient entre elles par une troisième hélice de cuivre d'environ 38‴ de longueur, où l'on plaçait l'aiguille à aimanter. Les branches de l'excitateur communiquaient entre elles ou par une petite lame de cuivre, ou par des fils de packfong de $\frac{1}{12}$‴ de diamètre et de différentes longueurs. Les deux boules de la bouteille-électromètre qui mesurait la quantité d'électricité employée ont été écartées constamment de $\frac{1}{2}$‴ l'une de l'autre. Le tableau suivant montre les répulsions de l'aiguille de boussole par l'aiguille soumise à l'expérience ; elles sont prises positivement quand l'extrémité M de l'hélice (*voyez* la figure) répondait à un pôle Nord, et le signe (—) indique le sens d'aimantation opposé. Lorsque la quantité d'électricité est marquée d'un astérisque, le courant secondaire a été forcé de passer avec une étincelle. On employait cinq jarres (chacune de 1 $\frac{1}{2}$ pied carré de surface armée) de la batterie.

	Quantité d'électricité entre les branches de l'excitateur.			
	10.	20.	30.	20*.
Lame de cuivre	0°,3	1°,5	2°,5	8°,3
Fil de packfong; long de...... 26 $\frac{7}{8}$ '''	2	4,5	6,5	8
— 36 $\frac{5}{8}$	2	5	6	9,5
— 78	2,5	5,7	7,7	12,6
— 140 $\frac{3}{4}$	0	1,8	1,6	4,5
— 212	— 0,8	0	1,3	7,8
— 324	— 2,3	— 3	0	1,5
— 460	— 10	— 10	— 9,5	— 7
— 696	— 4	— 2,3	— 1,3	+ 8

La série d'observations où le fil de packfong de 460''' de longueur avait été introduit dans le circuit, a été répétée avec des aiguilles d'un diamètre plus grand (0''',29 et 0,36) sans que j'aie pu trouver l'aimantation dirigée dans le sens normal.

§ 2. *Relation entre l'intensité du courant secondaire et celle du courant principal.*

Si nous considérons l'effet calorifique de l'électricité, l'intensité d'un courant sera proportionnelle à l'échauffement d'un fil invariable parcouru par le courant. J'ai encore employé ici la disposition de l'appareil du paragraphe précédent, la lame de cuivre joignant les branches de l'excitateur; à l'endroit *a* (*voyez* la figure) du circuit secondaire se trouvait un fil de platine de 144''' de longueur sur 0''',023 de rayon, enfermé dans la boule d'un thermomètre à air. Le tableau qui suit montre l'échauffement de ce fil ou plutôt l'indication du thermomètre qui

lui est proportionnelle, sous l'action du courant secondaire que la décharge de la batterie a fait naître. Les charges marquées d'un astérisque indiquent que le courant secondaire a été forcé de passer avec une étincelle dans une interruption pratiquée à l'endroit *b* du circuit.

NOMBRE des JARRES *s*.	QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ *q*.	INDICATION DU THERMOMÈTRE θ, observée.	INDICATION DU THERMOMÈTRE θ, calculée.
3	10	2,7	2,5
	15	5,4	5,6
	18	7,0	8,1
5	15	3,8	3,4
	20	6,2	6,0
	25	9,0	9,4
	30	12,0	13,5
10	20	3,4	3,0
	25	5,0	4,7
	30	7,0	6,8
15	30	4	4,5
20	30	3,5	3,4
25	30	2,5	2,7
40	40	4,4	4,8
5	20*	6,2	
	25*	8,3	
	30*	9,8	

Le calcul a été fait dans la supposition que l'intensité du courant secondaire était proportionnelle à l'intensité du courant primitif. Nous savons par des recherches antérieures que l'échauffement dans le circuit principal peut se calculer d'après la formule $\theta = a\frac{q^2}{s}$.

La constante *a* étant déterminée empiriquement, la formule servira de même à représenter les observations

faites dans le circuit secondaire. Cette constante a été trouvée ici = 0,075 ; elle s'est abaissée à 0,028 quand on a remplacé la lame de cuivre entre les branches de l'excitateur par un fil de packfong de 78^m de longueur sur $\frac{1}{11}^m$ de diamètre, ce que montrent les expériences suivantes :

NOMBRE des JARRES s.	QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ q.	INDICATION θ DU THERMOMÈTRE, observée.	calculée.
3	15	2,0	2,1
	18	3,3	3,0
5	20	2,6	2,2
	25	3,4	3,5
	30	4,7	5,0
5	20*	2,0	
	25*	3,2	
	30*	4,1	

Le courant n'a pas beaucoup changé par l'interruption du circuit où il passait avec une étincelle, ce qui est conforme aux expériences faites dans le circuit principal. En me servant d'une hypothèse précédemment avancée, j'énonce le résultat de ces expériences ainsi :

« Le fil conjonctif de la batterie, qui décharge une quan-
» tité d'électricité dans un temps déterminé, fait naître
» par influence, dans un circuit voisin, une quantité d'é-
» lectricité proportionnelle à la première. Cette quantité
» circule dans un intervalle de temps proportionnel au
» temps de la décharge. »

§ 3. *Relation entre l'intensité du courant secondaire et la longueur du fil influencé.*

L'hélice principale I, introduite dans le circuit de la

batterie, se prolongeait en un fil rectiligne traversant le tube de verre qui portait l'hélice secondaire II dont les extrémités avaient été liées au fil de platine du thermomètre. J'ai enfoncé graduellement l'hélice principale dans le tube de verre, de manière qu'un nombre de spires de plus en plus grand se trouvait dans l'hélice secondaire, et j'ai mesuré, pour chaque position de l'hélice, l'échauffement produit par le courant qu'excitait la décharge de la quantité d'électricité 20 accumulée dans 5 jarres.

PARTIE DU CIRCUIT AU-DESSOUS DE L'HÉLICE SECONDAIRE.		INDICATION θ DU THERMOMÈTRE.	
Longueur du fil rectiligne.	Nombre des spires.		
134'''	0	2,0 répétée	1,7
102	24	4,8	5,0
63,4	53	7,5	7,7
24,8	82	11,8	11,2
0	101	13,8	14,2

Chaque échauffement répond à un courant secondaire excité et par la partie rectiligne et par les spires du circuit principal; conséquemment il faut y distinguer deux portions différentes.

Échauffement total.	Longueur du fil rectiligne.	Échauffement.	Nombre des spires.	Échauffement.
1,85	134'''	1,85		
4,9	102	1,40	24	3,5
7,6	63,4	0,87	53	6,73
11,5	24,8	0,34	82	11,16
14	0	0	101	14,0

J'ai calculé l'échauffement par le courant appartenant au fil rectiligne, en le supposant proportionnel à la longueur de ce fil ; les valeurs dégagées de cette partie de l'échauffement se trouvent proportionnelles au nombre des spires. En prenant 0,138 pour l'échauffement produit par le courant appartenant à une spire, on a :

		INDICATION DU THERMOMÈTRE	
		observée.	calculée.
Courant produit par	24 spires	3,5	3,3
	53	6,7	7,3
	82	11,2	11,3
	101	14,0	13,9

Lorsque le circuit, la batterie et la densité de l'électricité restent invariables, on sait que l'échauffement est proportionnel à la quantité d'électricité employée ; il suit donc des expériences rapportées, que

« La quantité d'électricité, développée par le fil conjonctif de la batterie dans un fil adjacent, est proportionnelle, toutes choses égales d'ailleurs, à la longueur efficace du fil conjonctif. »

Dans les expériences qui précèdent, le courant secondaire a été excité sous des conditions très favorables. La partie influencée du circuit secondaire était très près du fil conjonctif et, qui plus est, elle était parallèle à la partie correspondante de ce fil. Quand on détruit graduellement ce parallélisme, on voit le courant secondaire s'affaiblir de plus en plus. J'ai pris un fil de cuivre de 13′ de longueur sur $\frac{2}{8}'''$ de diamètre, et j'en ai roulé une partie autour du tube de verre de l'hélice principale dans toute son étendue. Les extrémités du fil communiquaient avec le fil de platine du thermomètre ; j'ai employé la quantité

d'électricité 15 accumulée dans 5 jarres. Voici les valeurs de l'échauffement observées :

Longueur du fil roulé autour du tube de verre.	Indication du thermom.	
1 pied	2,4 répét.	2,4
2	5,0	4,8
4	8,0	8,0
8	15,0	15,8

L'hélice principale tout entière influait ici sur des longueurs diverses du fil secondaire, et l'échauffement produit est, comme on le voit, sensiblement proportionnel à la longueur influencée. On aurait obtenu le même effet si l'on avait roulé une portion plus petite du fil secondaire autour du tube, mais en rendant les spires parallèles aux spires de l'hélice principale. Une partie de l'hélice principale agit par conséquent aussi fortement que l'hélice entière, pourvu que l'angle entre la direction du fil principal et celle du fil secondaire soit moindre. On peut montrer cette propriété du courant principal d'une manière directe. J'ai inséré dans le fil conjonctif de la batterie un disque de cuivre de 3″ 10‴,4 de diamètre et de $\frac{1}{3}$‴ d'épaisseur, vis-à-vis duquel un disque pareil a été placé parallèlement, dont deux points diamétralement opposés communiquaient avec le thermomètre à l'aide de fils de cuivre. Lorsque la droite joignant ces points était parallèle à la direction du courant principal, l'indication du thermomètre a été trouvée de 2,0 (quantité de l'électricité employée 20 accumulée dans 3 jarres). Après avoir tourné le disque secondaire jusqu'à ce que la droite fût normale à la direction du courant, j'ai observé cette indication de 0,3. Il y a encore une expérience remar-

quable qui se rattache à la propriété du courant dont nous nous occupons. Toutes les hélices jusqu'ici employées ont été roulées dextrorsum. En répétant la dernière expérience du tableau ci-dessus rapporté, j'ai enroulé la longueur de 8 pieds du fil secondaire sinistrorsum autour du tube de verre, et il en est résulté une grande différence dans l'échauffement du thermomètre. Voici les nombres :

	Indication du thermomètre.	
Hélice secondaire roulée dextrorsum	15	15,8
sinistrorsum	2,6	2,8

§ 4. *Influence du fil conjonctif sur des fils secondaires différents.*

Quatre tiges de verre ont été fixées fortement dans une table sur les angles d'un trapèze très allongé. Les bases parallèles de la figure (d'environ 26 pouces de longueur) étaient formées par deux fils de métal fortement tendus, dont l'un (le fil principal) était de cuivre, de 0^{m},55 de grosseur ; celui-ci a été constamment introduit dans le circuit de la batterie. L'autre fil (fil secondaire) était de grosseur et de nature différentes ; mais, puisque les deux fils s'appuyaient toujours sur les mêmes arêtes des tiges et reposaient sur une base de verre horizontale, l'intervalle entre eux restait toujours le même. Cet intervalle a été trouvé de 0^{ligne}, 58. Après avoir joint les extrémités du fil secondaire avec le thermomètre, on observait les indications thermométriques qui répondaient à des charges diverses de la batterie. Le nombre correspondant à l'unité de charge a été déduit des nombres observés d'après la formule précédemment citée.

J'ai fixé d'abord bout à bout deux fils de cuivre de 0^{m},55

et de $0^{m},17$ de grosseur, et j'ai observé l'échauffement du thermomètre, suivant que l'un ou l'autre de ces fils avait été tendu près du fil principal. Les valeurs rapportées dans le tableau suivant résultent d'observations simples.

NOMBRE des jarres s.	QUANTITÉ d'électricité q.	PARTIE INFLUENCÉE DU FIL SECONDAIRE.	
		Cuivre. ép. = 0,58. Indication θ du thermomètre.	Cuivre, ép. = 0,17. Indication θ du thermomètre.
4............	12	4,7	6,5
	14	6,8	7,8
	16	9,0	9,8
5............	14	5,3	6,3
	16	6,8	8,5
	18	8,7	10,3
		$\theta = 0,135 \frac{q^2}{s}$	$\theta = 0,163 \frac{q^2}{s}$

On a ici un circuit secondaire invariable dont des parties différentes ont été exposées à l'influence du fil principal dans la même position relative. L'échauffement le plus fort annonce un développement d'électricité plus considérable, d'où l'on conclut que de deux fils conducteurs de grosseur diverse, qui sont séparés du fil principal par la même couche isolante, le fil le plus mince éprouve l'influence la plus forte. Ce fait s'explique facilement par la distance des masses des fils; car, en supposant les masses des fils concentrées dans leurs axes, on s'aperçoit que dans la première série d'observations le courant secondaire a été excité à la distance de $1^{m},13$ du fil principal, et dans la seconde série à la distance de $0^{m},959$. Les valeurs de

l'échauffement 0,135 et 0,163, pour l'unité de charge, sont visiblement dans le rapport inverse des distances, d'où il suit immédiatement que le développement de l'électricité dans le fil secondaire est indépendant de la conductibilité de ce fil. Pour constater ce fait directement, j'ai placé à la suite l'un de l'autre et joint ensemble un fil de cuivre de 0^m,55, un fil de fer de 0^m,29 et un fil de cuivre de 0^m,29 d'épaisseur, et j'ai fermé le circuit par le fil de platine du thermomètre. Suivant que l'un ou l'autre de ces fils divers avait été approché du fil principal de la batterie, on a observé les indications suivantes du thermomètre.

NOMBRE des jarres s.	QUANTITÉ d'électricité q.	PARTIE INFLUENCÉE DU FIL SECONDAIRE.		
		Cuivre de 0^m,55 d'é. Indication θ du thermomètre.	Fer de 0,29 d'ép. Indication θ du thermomètre.	Cuiv. de 0,29 d'ép. Indication θ du thermomètre.
4......	15	3,8	4,4	4,7
	20	6,7	7,1	8,0
	25	10,0	10,8	11,0
5......	20	5,8	6,5	6,3
	25	8,4	6,9	9,1
	30	10,8	13,0	12,1
		$\theta = 0{,}068\,\frac{q^2}{s}$	$\theta = 0{,}075\,\frac{q^2}{s}$	$\theta = 0{,}075\,\frac{q^2}{s}$

Malgré la grande différence de conductibilité dans le cuivre et le fer, les fils de même grosseur ont éprouvé une influence égale. L'axe de ces fils se trouvait à 1^m,008, et l'axe du gros fil de cuivre à 1^m,13 de distance du fil principal. Le rapport de ces deux nombres se retrouve

à peu près dans les valeurs 0,068 et 0,075 de l'échauffement. Ces expériences prouvent que :

« Le développement d'électricité par l'influence du fil » conjonctif de la batterie sur un fil voisin dépend de la » distance des axes de ces fils et est indépendant de la » conductibilité du fil secondaire. »

§ 5. *Décroissement du courant selon la distance du fil secondaire au fil conjonctif.*

Le courant développé par l'influence des fils employés tout-à-l'heure, devient très faible quand on augmente la distance qui les sépare; il faut donc se servir maintenant de fils beaucoup plus longs. J'ai tendu parallèlement sur le plancher, à l'aide de chevilles, deux fils de cuivre de 0^{m}, 55 de diamètre sur 10′6″ de longueur, l'un à côté de l'autre; la distance qui les séparait fut mesurée avec un compas à verge, avant chaque série d'observations. L'un de ces fils a été introduit dans le circuit de la batterie, les extrémités de l'autre ont été jointes au thermomètre. Le tableau suivant montre la distance des fils et l'indication correspondante du thermomètre pour l'unité de charge, déduite de six observations simples :

Distance des axes des fils.	2^{m},71	6,78	11,24	16,01	19,61	23,87
Indication du thermom. pour l'unité de charge .	0,21	0,145	0,119	0,081	0,066	0,054

En multipliant chaque distance par la valeur correspondante de l'échauffement, on forme la série

0,5691, 0,9831, 1,3375, 1,297, 1,294, 1,289,

de laquelle les quatre derniers termes sont sensiblement constants. Cela démontre que l'échauffement suit la rai-

son inverse des distances des axes des fils ; en divisant la valeur moyenne 1,304 par les distances respectives, on représente les observations d'une manière satisfaisante.

DISTANCE DES FILS.	ÉCHAUFFEMENT DU FIL SECONDAIRE observé.	calculé.
11''', 24	0,119	0,1160
16 , 01	0,081	0,0814
19 , 61	0,066	0,0665
23 , 87	0,054	0,0546

Toutefois il faut observer qu'avec des distances moindres le calcul serait bientôt en désaccord avec l'observation, ce qui est prouvé par les deux premières valeurs. Celles-ci, qui devaient être 0,19 et 0,48 d'après le calcul, ont été trouvées 0,14 et 0,21, valeurs qui sont entre elles dans un rapport moindre que les distances réciproques. Par conséquent il n'est plus permis de supposer les masses de fils qui sont très près l'un de l'autre concentrées dans leurs axes, et il faut restreindre le résultat des observations rapportées de la manière suivante :

« L'intensité du courant secondaire excité par le fil
» conjonctif rectiligne dans un fil parallèle, est en raison
» inverse de la distance des axes des fils, pourvu qu'on ne
» prenne pas la distance trop petite. »

Des fils rectilignes un peu longs sont difficiles à manier : il est préférable de les rouler en spirale plane quand il ne s'agit que de se procurer un courant secondaire intense. J'ai pris un disque de bois dur de 6 pouces de diamètre, où l'on avait incisé 14 cercles concentriques, et j'y fixai un fil de cuivre de 13' de longueur plié en spirale, par de la poix noire. En posant une plaque de métal chauffée sur la spirale on la rendait presque plane. Le

disque était perforé au centre et au bord, pour laisser passer les extrémités du fil à l'autre côté du disque. Après avoir fini la spirale, on la noircit, et en la posant sur un autre disque de bois, on obtient l'empreinte nécessaire pour disposer une seconde spirale qui doit répondre exactement à la première. On fixe les deux disques munis de supports de verre sur la même planche, l'un invariablement, l'autre placé sur un châssis mobile dans une coulisse qui est divisée en lignes. Ce petit appareil nous sera d'un fréquent usage. Appelons la spirale sur le disque invariablement fixé *spirale principale*, et la spirale sur le disque mobile *spirale secondaire*. La spirale principale a été insérée dans le fil conjonctif de la batterie, les extrémités de la spirale secondaire ont été jointes au thermomètre.

En éloignant les spirales de plus en plus, on ne peut pas s'attendre à trouver une relation simple entre la distance des spirales et l'intensité du courant secondaire. Si l'on regarde d'en haut une portion convexe de la spirale principale, on conçoit bien qu'elle fera naître une quantité d'électricité dans la portion convexe la plus proche de la spirale secondaire, mais aussi une quantité moindre dans la portion concave de cette spirale. Ces deux quantités d'électricité, excitées dans le même sens, suivent des directions opposées dans la spirale secondaire, et le courant secondaire réel qui est mesuré par l'échauffement, n'est que la différence de deux courants, dirigés en sens contraire et variant dans une proportion différente avec l'éloignement des deux spirales.

Afin d'avoir un point de départ pour des expériences ultérieures, j'ai examiné le décroissement du courant suivant l'éloignement des deux spirales, décroissement

qui offre du reste peu d'intérêt, à cause de la forme non géométrique des spirales.

Distance des spirales.......	2''',5	5	10	15	20	24	28	31
Échauffement pour l'unité de charge..................	0,66	0,61	0,43	0,31	0,20	0,15	0,105	0,078

Si l'on compare deux observations consécutives l'une à l'autre, on remarque que l'échauffement décroît d'abord dans un rapport moindre que la raison inverse de la distance, mais que ce rapport augmente de plus en plus et qu'il atteint presque le cube de la raison inverse de la distance dans les deux dernières observations.

§ 6. *Influence d'un conducteur voisin sur le développement du courant secondaire.*

Trois fils de cuivre de 10′ 16″ de longueur ont été tendus en ligne droite sur le plancher, parallèlement l'un à côté de l'autre, et désignés par A, B, C dans l'ordre qu'ils suivaient. La distance de l'axe de A à l'axe de B était de 4''',45 ; celle de B à C de 2''',35. L'insertion d'un de ces fils dans le circuit de la batterie, ou la jonction avec le fil du thermomètre, fut effectuée au moyen de fils de cuivre de 6′ de longueur. Après avoir détaché le fil B de ses chevilles, on a fait communiquer le fil A avec le fil conjonctif de la batterie et le fil C avec le thermomètre. L'échauffement pour l'unité de charge (ici et dans la suite, ce nombre résulte de six observations) a été de 0,135, et de 0,136 lorsque le fil B avait été remis à sa place. Mais lorsqu'on réunissait d'avance les bouts du fil B par un fil de cuivre de 14 ½′ de longueur, l'échauffement observé était de 0,094. (*V.* la *fig.*, p. 185.) De là on conclut que :

« Le courant secondaire produit par le fil conjonctif

» de la batterie dans un fil parallèle, n'est pas altéré par
» l'interposition d'un fil à bouts libres entre les deux fils,
» mais il est diminué lorsque le fil intermédiaire forme
» un circuit fermé. »

Les effets indiquent que l'action du fil conjonctif à distance n'est pas arrêtée par les particules matérielles du fil intermédiaire (comme la lumière ou la chaleur rayonnante par un écran), mais que la diminution du courant secondaire annonce toujours le développement d'un autre courant secondaire. Si cela est vrai, il ne sera pas nécessaire que le second courant se trouve entre les deux fils, pour montrer son influence. C'est ce que prouvent les expériences suivantes. J'ai introduit le fil A dans le circuit de la batterie et j'ai fait communiquer le fil B au thermomètre : l'échauffement a été trouvé de 0,182; il a été de 0,153 lorsqu'on avait réuni d'avance les bouts du fil C. La diminution peu considérable du courant s'explique par la distance qui séparait le fil C du fil principal A. Lorsque j'avais fait communiquer, au contraire, le fil B avec la batterie, et le fil A avec le thermomètre, l'échauffement a été de 0,182, et il a baissé à 0,149 par la jonction des bouts du fil C. Ici la petite diminution s'explique par la distance du fil C au fil secondaire A, de sorte qu'on voit que le fil C peut agir le plus fortement, quand il se trouve entre A et B, où il est plus proche qu'ailleurs de l'un et de l'autre de ces fils. (*Voyez* la *fig.*, page 185.) On peut résumer ces expériences ainsi :

« Lorsque le fil conjonctif de la batterie fait naître des
» courants d'induction dans deux fils voisins, chaque courant est plus faible que si l'autre n'existait pas. »

Je passe maintenant aux expériences avec les deux spirales planes. La spirale principale transmettrait toujours

la décharge de la batterie ; la spirale secondaire, communiquant avec le thermomètre, a été écartée de la première de 10 lignes.

Quand on avait interposé un disque de cuivre de 6″ 10‴ de diamètre et de $\frac{1}{3}$‴ d'épaisseur entre les spirales, la décharge de la quantité 20 accumulée dans quatre jarres, n'a pas produit un échauffement appréciable au thermomètre. Sans le disque de cuivre cet échauffement a été de 42,8 parties de l'échelle. L'effet puissant du disque doit être attribué à la conductibilité parfaite du cuivre; il fallut donc prendre des corps moins conducteurs, pour évaluer leur action sur le développement du courant secondaire. Deux lames d'étain, d'épaisseur différente, ont été posées une à une ou ensemble, entre deux carreaux de verre (longs et larges de 8″) qu'on a placés devant la spirale principale à la distance d'une ligne. En faisant varier la distance entre les spirales, on a trouvé les valeurs suivantes de l'échauffement du thermomètre pour l'unité de charge de la batterie.

ENTRE LES SPIRALES.	DISTANCE DES SPIRALES.		
	2 ½‴.	5‴.	10‴.
	ÉCHAUFFEMENT DU THERMOMÈTRE.		
Lame d'étain, n° 1	0,087	0.040	0,016
Idem n° 2	0,056	0,029	0,010
Les deux lames	0,034	0,014	

Une feuille de papier enduit d'étain étant posée entre les carreaux, la distance de 2 ½‴ des spirales répond à l'échauffement 0,57, valeur qui se rapproche déjà de la va-

leur 0,66 qui aurait été trouvée sans aucune interposition entre les spirales.

On voit, par ce qui précède, que la diminution d'un des deux courants secondaires voisins (qui résultent d'un seul courant principal) opère immédiatement un accroissement dans l'autre courant. Mais les expériences rapportées permettent d'obtenir une détermination plus précise de cette dépendance des deux courants secondaires. Puisque les lames d'étain se trouvaient à une ligne de la spirale principale, et que leur épaisseur était très petite relativement à cette distance, on peut supposer que la même quantité d'électricité a été rendue libre par influence dans chacune d'elles. Cela posé, l'intensité du courant qui circulait dans chaque lame devait être proportionnelle à la section transversale de la lame, et l'on pourra facilement la comparer avec l'intensité directement évaluée du courant de la spirale secondaire. J'ai mesuré l'épaisseur des lames au moyen d'un micromètre à niveau (à bulle d'air), et j'ai trouvé l'épaisseur de la lame $1 = 0''',010$, celle de la lame $2 = 0''',0168$, de sorte que les deux lames ensemble étaient de 0,0268 d'épaisseur. En multipliant chaque épaisseur par l'échauffement observé avec l'interposition de la lame, dans la spirale secondaire, on trouve le produit sensiblement le même pour les épaisseurs diverses. La valeur moyenne de ce produit est

Pour la distance des spirales..	$2\frac{1}{2}'''$	=	0,00091,
	5	=	0,00042,
	10	=	0,000164.

D'après cela, on pourra calculer les valeurs de l'échauffe-

ment dans la spirale secondaire, les épaisseurs des lames interposées étant données.

ÉPAISSEUR de la lame intermédiaire.	DISTANCE DES SPIRALES.					
	$2\frac{1}{2}'''$.		5.		10.	
	ÉCHAUFFEMENT		ÉCHAUFFEMENT		ÉCHAUFFEMENT	
	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.
0''',01	0,087	0,0910	0,040	0,042	0,016	0,0164
0,0168	0,056	0,0542	0,029	0,0250	0,010	0,0098
0,0268	0,034	0,0340	0,014	0,0157		

L'accord entre les valeurs observées et calculées est assez satisfaisant pour des expériences de ce genre; on en tire cette conclusion :

« Lorsque le fil conjonctif de la batterie produit dans » un fil secondaire et dans une lame des courants qui agis- » sent l'un sur l'autre, l'intensité du courant dans le fil » secondaire est en raison inverse de l'épaisseur de la » lame; ou, ce qui revient au même, le produit des effets » calorifiques des deux courants est constant quelle que » soit l'épaisseur de la lame. »

Les épaisseurs des lames étant proportionnelles à leurs conductibilités, on pourra sans doute appliquer la loi énoncée à des lames d'épaisseur égale, mais de métaux différents.

L'échauffement observé à l'interposition du papier ne permet pas de conclure l'épaisseur de la couche d'étain dont il était enduit. La masse de métal n'y est pas continue, ce que montrent les étincelles qui passent sur le papier à chaque décharge, et le développement d'élec-

tricité doit être arrêté dans les endroits où il y a une solution de continuité.

Pour le prouver, j'ai enlevé de la lame double d'étain, mentionnée plus haut, une bande longue de 5″6‴ et de 1‴ de largeur dans la direction de la diagonale, et j'ai placé la lame entre les spirales écartées de $2\frac{1}{2}$‴ l'une de l'autre. L'échauffement dans le thermomètre a été de 0,30. Après avoir augmenté l'interruption dans l'étain (la bande enlevée étant de 7″ de longueur et de 2‴ de largeur), on a trouvé l'échauffement de 0,49. Sans doute il y avait encore un courant daus la dernière lame, car sans cela l'échauffement produit dans la spirale secondaire aurait été nécessairement de 0,66.

§ 7. *Influence de lames non conductrices sur le développement du courant secondaire.*

En étudiant le développement de l'électricité statique par influence, M. Faraday a attribué aux corps non conducteurs la faculté de modifier l'influence d'un corps électrisé sur un corps neutre, et il a avancé que cette « faculté spécifique d'induction » (*specific inductive capacity*) était beaucoup plus grande dans le verre et la gomme laque que dans l'air (1).

On ne peut expliquer le courant secondaire de la batterie autrement que par le développement d'électricité par influence, et l'on devrait, par conséquent, s'attendre à trouver le courant d'une intensité différente, selon qu'il serait excité au travers d'un isolateur différent, interposé entre les deux spirales. Or, comme les corps non conducteurs solides sont présentés comme favorisant l'induction

(1) *Experimental researches*, § 1252.

plus que ne le fait une couche d'air, tandis que les conducteurs l'arrêtent, on pourrait, à l'aide du courant secondaire, marquer précisément la limite entre les conducteurs et les isolateurs solides. Malgré des recherches soigneuses que j'ai faites dans ce but, je n'ai pas pu trouver une limite tranchée entre les substances isolantes et conductrices que j'ai employées comme lames intermédiaires.

Les corps non conducteurs que j'ai essayés sont : deux carreaux de verre ordinaire longs et larges de 8″, une plaque de verre fondu de dimensions pareilles, et de 3‴$\frac{1}{12}$ d'épaisseur, un disque de gomme laque de 5″11‴ de diamètre sur 5‴ d'épaisseur. L'échauffement produit par le courant secondaire a été le même, soit que l'air seul ou l'un des isolateurs désignés se trouvât dans l'intervalle qui séparait la spirale principale de la spirale secondaire. Il n'est pas étonnant que les plaques non conductrices restent sans effet sur le développement du courant secondaire. Comme nous le savons, l'action de la lame intermédiaire dépend du courant qui y circule ; elle doit être insensible quand le courant est d'une intensité trop petite. Il est indifférent pour la question que le courant dans les plaques employées ait été trop faible, ou qu'il n'y ait pas eu de courant du tout. On pourra toujours, d'après la règle du paragraphe précédent, assigner l'épaisseur d'une lame d'un métal quelconque qui, interposée entre les spirales, aurait altéré le courant aussi peu que les plaques de verre et de gomme laque le feraient. Par conséquent on arrive à ce résultat :

« L'action des plaques intermédiaires sur le développe-
» ment du courant secondaire est spécifiquement la même
» que la matière des plaques, soit conductrice de l'électri-
» cité ou non. »

§ 8. *Action du fil conjonctif sur lui-même.*

Nous avons vu qu'un courant secondaire ne se forme nullement dans un fil à bouts libres; on peut en conclure que le fil conjonctif de la batterie n'aura pas d'influence sur lui-même. Mais les bouts libres du fil conjonctif aboutissent aux armatures de la batterie qui permettent l'accumulation des deux électricités; il fallait donc recourir à l'expérience pour vider la question. J'ai introduit le fil de platine du thermomètre dans le circuit même de la batterie, en joignant un de ses bouts à l'excitateur, et l'autre avec le centre de la spirale principale. Le bout extérieur de cette spirale communiquait par un fil de cuivre avec le centre de la spirale secondaire, et enfin le bout extérieur de celle-ci avec la bande de cuivre qui se prolongeait jusqu'à l'armature extérieure de la batterie. J'ai examiné l'échauffement du thermomètre dans deux séries d'observations dans lesquelles la distance des deux spirales, placées parallèlement vis-à-vis l'une de l'autre, a varié de deux pieds à une ligne. Si un courant secondaire s'était formé, il aurait eu la même direction que le courant principal, et aurait dû s'y ajouter. On a changé alors les jonctions des spirales, en liant le bout extérieur de la spirale principale au bout extérieur de la spirale secondaire, et l'extrémité centrale de celle-ci avec la bande de cuivre. Dans ce cas le courant secondaire, s'il y en avait eu un, aurait été dirigé en sens opposé du courant principal. Mais la dernière série d'observations a donné le même échauffement que les deux premières séries. Il en résulte cette conclusion :

Aucune partie du fil conjonctif de la batterie n'agit par influence sur une autre partie de ce même fil.

§ 9. *De l'action du courant secondaire sur le courant principal.*

Puisque le courant principal ne développe pas d'électricité dans le fil principal, on prévoit que le courant secondaire n'exercera aucune influence sur ce même fil. On peut en donner la preuve par l'expérience. J'avais introduit dans le circuit de la batterie un fil de platine (longueur, 143‴,5, rayon, 0‴,041) enfermé dans la boule d'un thermomètre à air, et ensuite la spirale principale qui était séparée de la spirale secondaire par l'intervalle de $2\frac{1}{2}$‴. Lorsque la spirale secondaire était ouverte, on trouva l'échauffement du thermomètre de 0,43, et de 0,42 quand elle était fermée. Un disque de cuivre de $\frac{1}{2}$‴ d'épaisseur ayant été placé devant la spirale principale, l'échauffement a été trouvé de 0,41 et de même valeur encore quand on avait disposé le circuit secondaire de sorte que le courant devait y passer avec une étincelle. Dans toutes ces expériences le courant secondaire a été excité sous des conditions très favorables, et l'invariabilité de l'échauffement dans le fil conjonctif fait voir que l'électricité du courant secondaire n'exerce point de réaction sur le fil principal. Il faut cependant considérer dans un courant, outre la quantité d'électricité mise en mouvement, la durée de ce mouvement. J'ai essayé d'influer sur le courant principal en augmentant la durée du courant secondaire. Dans le cas de cette action médiate du courant, il faut adopter un mode d'opérer tout-à-fait op-

(1) Les expériences de ce paragraphe ont été publiées déjà en détail, parce qu'elles me semblaient admettre une conséquence remarquable sous un autre point de vue. (Voyez *Comptes rendus*, 1er sem. 1840, n° 10.)

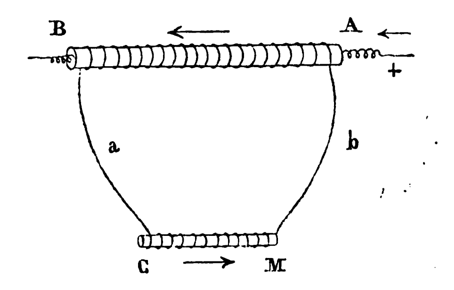
posé à celui dont on ferait usage si une réaction immédiate avait lieu. Dans le dernier cas, il faudrait fermer le circuit secondaire par des conducteurs très parfaits, pour produire une altération considérable du courant principal, et, dans le cas qui nous occupe, il faut pour cela introduire des corps mauvais conducteurs dans le circuit. Par les expériences suivantes il est mis hors de doute que le courant principal est diminué par l'insertion d'un fil mauvais conducteur dans le circuit secondaire. La spirale secondaire a été placée à $2\frac{1}{2}'''$ de distance devant la spirale principale, et la communication entre ses extrémités a été établie par un fil de platine de $138'''$ de longueur sur $0''',023$ de rayon. L'échauffement du thermomètre, qui sans le fil de platine intercalé avait été trouvé de 0,42, n'a plus été que de 0,27. Quand on avait remplacé le fil de platine par un fil de packfong de $460'''$ de longueur et de $\frac{1}{12}'''$ de diamètre, l'échauffement a été trouvé de 0,17, et enfin de 0,12 lorsqu'on avait substitué à ce fil un autre de même nature et de 7 pieds de longueur. Je n'ai pas poussé plus loin la diminution de l'échauffement; un tube de verre rempli d'eau et introduit dans le circuit secondaire restait sans effet : on a trouvé l'échauffement le même que sans l'appareil accessoire.

Dans une autre série d'expériences, j'ai supprimé la spirale secondaire et j'ai placé les lames d'étain mentionnées plus haut devant la spirale principale. Sans l'appareil voisin l'échauffement du thermomètre a été trouvé de 0,43, et avec le disque de cuivre de 0,41. Suivant que les deux lames d'étain, la lame mince d'étain, ou le papier enduit d'étain, avaient été placés à la distance d'une ligne devant la spirale principale, l'échauffement a été observé respectivement de 0,32, 0,22, 0,18. Ici le papier enduit

d'étain a exercé l'action la plus puissante, et le disque de cuivre l'action la plus faible sur le développement du courant secondaire. Au contraire, dans les recherches antérieures relatives aux plaques intermédiaires, où l'on admettait l'action immédiate de deux courants l'un sur l'autre, le papier enduit d'étain a exercé l'action la plus faible, et le disque de cuivre l'action la plus forte.

Quand une plaque métallique épaisse est placée entre les deux spirales, la diminution de l'échauffement dans le fil conjonctif, causée par la spirale secondaire, n'a plus lieu. Les deux spirales étaient distantes de 5‴ l'une de l'autre; lorsque la spirale secondaire était ouverte, l'échauffement du thermomètre a été de 0,43; lorsqu'elle était fermée à l'aide d'un fil de platine, de 0,32. Avec le disque de cuivre interposé entre les deux spirales on a observé l'échauffement de 0,41, exactement égal à celui qu'on aurait trouvé après avoir supprimé la spirale secondaire. J'ai tiré de ces expériences la conclusion suivante :

« La quantité d'électricité du courant principal de la » batterie n'est pas changée par le courant secondaire; » mais la durée de la décharge est d'autant plus retardée » que la conductibilité du circuit accessoire est plus inférieure à celle du fil conjonctif de la batterie. »



MÉMOIRE

Sur quelques phénomènes mécaniques qui accompagnent les décharges électriques;

PAR M. ABRIA,

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

I. La réunion des deux électricités est accompagnée en général, ainsi qu'on l'a observé depuis longtemps, d'effets mécaniques d'autant plus marqués que la tension et la quantité des deux fluides sont plus considérables. Lorsque la décharge d'une bouteille de Leyde, d'une jarre ou d'une batterie s'effectue entre deux pointes ou deux boules maintenues à une distance convenable, elle produit dans les substances interposées un déplacement, une expansion des particules : celles-ci tantôt éprouvent un simple changement dans leurs positions relatives, tantôt s'écartent dans des directions différentes, d'autres fois sont transportées par le courant électrique. Mais il se manifeste en outre, du moins lorsque la réunion s'opère dans un fluide élastique, d'autres phénomènes qui, à ma connaissance, n'ont pas été remarqués et dont l'étude est l'objet de ce travail.

Il résulte des expériences suivantes, que les corps légers placés dans le voisinage de l'étincelle sont, par l'influence de celle-ci, enlevés dans certains points, accumulés dans d'autres, et forment des lignes régulières. Cet effet paraît dû à des mouvements vibratoires engendrés, dans la masse gazeuse, par le passage de l'électricité, et a lieu, en géné-

ral, quand on détermine un mouvement très rapide dans une portion de fluide élastique.

II. Pour le vérifier, on dispose l'excitateur universel de manière qu'on puisse faire passer entre les deux pointes placées sur une ligne horizontale la décharge d'une bouteille de Leyde, d'une jarre ou d'une batterie électrisée à un degré déterminé. Au-dessous, et à quelque distance de la ligne de jonction des pointes, on place une lame métallique ou vitreuse sur laquelle on a répandu aussi également que possible, à l'aide d'un tamis à mailles très serrées, une poussière fine telle que la craie pulvérisée. Après quelques décharges, celle-ci est distribuée en lignes régulières, dont la netteté augmente avec le nombre des étincelles. On les distingue bien vite, si l'on n'a pas mis trop de poussière.

Les pointes étant, par exemple, à 15^{mm} l'une de l'autre, et à 30^{mm} du plan, si l'on emploie une jarre chargée à saturation, la poussière ne présente rien de particulier dans la partie correspondante à la projection de l'étincelle : autour de cette projection on aperçoit des lignes extrêmement fines et assez rapprochées les unes des autres; au-delà, elles sont plus nettes : leurs intervalles augmentent jusqu'à une certaine distance, mais décroissent ensuite un peu jusqu'à ce que les lignes cessent de se manifester. Elles s'étendent principalement dans la direction perpendiculaire à la ligne de jonction des pointes, et semblent, au premier coup d'œil, appartenir à des ellipses dont le petit axe coïnciderait avec la projection de cette même ligne ; mais si on les examine attentivement, on reconnaît qu'elles sont plus compliquées. On ne peut les suivre, soit à l'œil nu, soit avec une loupe, que dans une petite portion de leur étendue : elles pa-

raissent continues dans cet intervalle et légèrement ondulées ; au-delà, elles sont croisées par d'autres lignes, de même longueur à peu près, de même forme et qui offrent le même aspect. On peut s'en former une idée à l'aide de la *fig.* 1 (p. 194), qui représente le phénomène tel qu'on l'observe dans les circonstances indiquées plus haut. Le plus grand intervalle des lignes égale 1^{mm} environ, et elles sont encore visibles à $15^{cent.}$ de l'étincelle.

III. Toutes les autres circonstances restant les mêmes, si l'on éloigne de l'étincelle la plaque sur laquelle la poussière est répandue, le phénomène se reproduit avec des apparences exactement semblables. Seulement les lignes se resserrent, s'étendent moins loin et exigent un plus grand nombre de décharges pour paraître avec la même netteté. Enfin, à une certaine distance des pointes, elles cessent de se manifester ; ceci arrive dans le cas précédent, par exemple, quand les pointes sont à $8^{cent.}$ du plan.

Si l'on approche au contraire la poudre des pointes, les lignes sont plus espacées et s'étendent plus loin. En outre, lorsque ce rapprochement s'opère par degrés très petits, la poussière est enlevée dans une certaine étendue autour de la projection A de l'intervalle des pointes : elle reste ou s'accumule en cet endroit. Pour une distance moindre elle disparaît en A et dans la partie environnante. Dans tous les cas, on observe les lignes sur la portion du plan couverte encore de poussière.

IV. Cet enlèvement et cette accumulation de la poudre sont dus au refoulement que l'air éprouve quand l'explosion a lieu et au mouvement contraire qui le suit lorsqu'il afflue des points environnants pour remplir le vide partiel déterminé dans le premier instant, soit par l'écartement forcé

des molécules d'air, soit par l'élévation de température qu'elles éprouvent; du moins, on reproduit une apparence exactement semblable par l'expérience suivante. Si l'on prend un tube ouvert aux deux bouts, de 10 centimètres de longueur et de 10 millimètres en diamètre, si l'on aspire par une extrémité en tenant l'autre à peu de distance d'un plan couvert de poussière, celle-ci, lorsque l'aspiration est rapide, est enlevée dans une certaine étendue plus grande que celle qui correspond au tube : pour une aspiration moindre, la poussière se ramasse en tas; pour une moindre encore, elle reste telle qu'elle était dans la partie correspondante à l'axe du tube et n'est enlevée que dans l'espace annulaire qui l'environne. Si l'on souffle au lieu d'aspirer, la poussière est en général enlevée partout.

V. La charge électrique restant la même, on peut éloigner ou rapprocher les deux pointes l'une de l'autre. Les intervalles successifs des lignes, la distance à laquelle elles sont sensibles varient dans le même sens que celle des pointes. Pour la même jarre chargée à saturation, je trouve que les lignes cessent d'apparaître à 40^{mm} de distance, si l'intervalle des pointes égale 5^{mm}; elles sont encore visibles à $8^{c.}$, lorsque ce même intervalle égale 30^{mm}.

La quantité et la tension de l'électricité influent aussi et dans le même sens que la longueur de l'étincelle. Ainsi, avec une bouteille de Leyde fortement chargée, on peut obtenir les apparences signalées plus haut, mais les lignes sont alors plus resserrées. Elles s'écartent davantage si l'on remplace la jarre par une batterie.

On peut même se contenter de faire communiquer l'une des pointes avec l'intérieur et l'autre avec l'extérieur de la jarre. En chargeant celle-ci, l'étincelle part entre les deux pointes maintenues à une distance convenable, lorsque la

tension de l'électricité intérieure est capable de vaincre la résistance de l'air interposé. Si la poussière est assez rapprochée des pointes, les lignes se dessinent très fines, mais très régulières, et peuvent s'étendre à une grande distance dans le sens perpendiculaire à la direction de l'étincelle. Du reste, elles ne paraissent pas continues dans une plus grande portion de leur étendue, et elles s'entrecroisent encore mutuellement, comme il a été indiqué plus haut. Dans ce cas, la poussière peut être enlevée au-dessous de la pointe positive; mais cet effet provient de ce que celle-ci a un excès d'électricité libre et agit comme corps électrisé.

Si l'on remplace les pointes par des boules, l'action s'étend plus loin, toutes les autres circonstances restant les mêmes; elles présentent toujours les mêmes particularités. En général, les intervalles successifs des lignes, leur distance à l'étincelle, augmentent avec la masse d'air ébranlée par le passage de l'électricité.

VI. Au lieu de donner à l'étincelle une direction parallèle au plan sur lequel se trouve la poussière, on peut la rendre perpendiculaire à ce plan, en disposant deux pointes de manière que leur ligne de jonction soit verticale, et en répandant la poudre sur une lame métallique ou de verre percée à son centre d'une ouverture convenable. Les deux pointes peuvent se trouver toutes deux au-dessus du plan, ou l'une au-dessus, l'autre au-dessous: la poussière est alors enlevée dans un espace circulaire plus ou moins étendu, et les lignes apparaissent encore au-delà. Abstraction faite des petites ondulations qu'on y remarque toujours et qui ne sont pas constantes, elles semblent appartenir à des arcs de cercle dont le centre coïnciderait avec la projection de l'étincelle; mais on remarque toujours qu'elle s'entrecroisent et se resserrent

à mesure qu'elles sont plus éloignées de leur centre commun.

VII. Quelle que soit la nature du plan sur lequel la poudre est placée, le phénomène se manifeste, et de la même manière. On peut répandre la poussière sur du bois, sur du marbre, sur des lames de verre desséchées, pour éviter l'adhérence des corps légers à leur surface, sur des lames métalliques, sur du carton, etc., et, toutes choses d'ailleurs égales, les lignes ne présentent pas de différence notable. Il faut, bien entendu, avoir soin que la décharge électrique s'opère exactement de même dans ces différents cas. Si, par exemple, les pointes ou les boules sont écartées l'une de l'autre, et rapprochées au contraire du plan, il peut arriver, si celui-ci est en métal, qu'une portion de l'électricité passe sur sa surface, ce qui change évidemment les conditions de l'expérience et par suite la manière dont la poudre est enlevée ou se distribue.

Néanmoins, si la nature du plan n'influe pas dans ces phénomènes, il faut, pour que les lignes se forment, qu'il ne soit pas trop flexible, qu'il puisse opposer une certaine résistance. Si, par exemple, la poudre est placée sur du papier végétal tendu sur un cadre en bois, les lignes se montrent sur la partie du papier qui repose sur le bois et non sur celle qui est au milieu du cadre, en contact avec l'air des deux côtés. Elles paraissent de même très confuses sur la soie bien tendue, et n'apparaissent point si cette tension n'existe pas.

VIII. L'expérience réussit également bien avec des poudres de nature et de densité très différentes, telles que le carbonate de magnésie, le lycopode, la craie, les sulfates de chaux et de baryte, le charbon, la limaille de fer très fine, etc. Seulement, le nombre de décharges nécessaire

pour que les lignes apparaissent avec netteté est d'autant plus grand que la poussière est plus dense. Les apparences sont du reste exactement les mêmes. Néanmoins, s'il est avantageux pour éviter les pertes de temps que la poudre soit fine, et de faible densité, il ne faut pas qu'elle le soit trop, parce qu'alors elle cède aux moindres agitations de l'air. J'emploie de préférence la craie, ou le sulfate de baryte, convenablement pulvérisés.

IX. Ces phénomènes se reproduisent et avec les mêmes apparences dans l'air raréfié ; mais l'intervalle des lignes augmente à mesure que la force élastique du gaz diminue. J'ai répété ces expériences à diverses reprises et de différentes façons, soit avec une cloche munie de deux tiges métalliques horizontales, mobiles dans des boîtes à cuir, en répandant la poussière sur une lame de verre ou de métal placée à une certaine distance au-dessous des tiges, soit avec une cloche portant une seule tige verticale. On dispose la tige au-dessus et à peu de distance de l'extrémité supérieure du conduit de la machine pneumatique; on répand la poussière sur le plateau de celle-ci après l'avoir desséché, et les lignes se dessinent quand on fait communiquer la tige avec l'intérieur d'une jarre électrisée, dont l'extérieur touche le conduit de la machine. Elles ne se manifestent pas si l'on emploie de la craie, lorsque la pression est inférieure à 5 ou 6^{mm} ; mais avec le carbonate de magnésie, poudre extrêmement légère comme on sait, elles apparaissent sous une pression de 2^{mm}.

Les expériences réussissent de même dans l'hydrogène et l'acide carbonique; il faut plus de décharges pour la manifestation du phénomène avec le premier qu'avec le second de ces fluides. La force élastique étant la même pour ces divers gaz, les intervalles des lignes sont aussi

très sensiblement les mêmes, du moins, les différences sont petites.

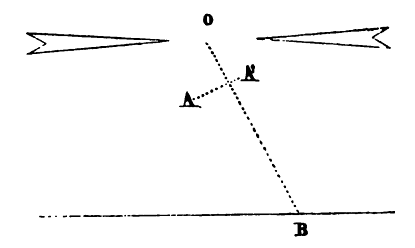
X. Les résultats du paragraphe précédent démontrent que le gaz ambiant exerce une influence dans ces phénomènes; mais ils ne permettent pas de décider si l'électricité agit d'une manière spéciale ou simplement comme force mécanique.

Si c'est ce dernier cas qui a lieu, on doit pouvoir produire les mêmes effets en déterminant dans l'air un mouvement brusque analogue à celui auquel le passage de l'électricité donne naissance. Or, si après avoir répandu de la poussière sur un plan de marbre, on forme sur celui-ci, avec de l'eau de savon, des bulles hémisphériques d'un mélange détonant d'oxigène et d'hydrogène, la poussière est enlevée, lorsqu'on enflamme ces bulles, dans un espace plus ou moins étendu, suivant le volume du gaz employé, et l'on voit apparaître au-delà des lignes présentant les mêmes apparences que celles déterminées par les décharges électriques. Ces lignes s'étendent d'autant plus loin, sont d'autant plus espacées, que le volume des bulles est plus considérable; leurs intervalles mutuels diminuent aussi un peu à mesure qu'elles sont plus éloignées du lieu de l'explosion. En donnant aux bulles un diamètre de 25^{mm}, on trouve que les lignes sont sensibles à $25^{cent.}$ de la bulle.

Elles se forment encore, moins larges et moins distinctes, il est vrai, lorsqu'on détermine le mouvement de l'air par l'explosion de petites quantités de fulminate de mercure, ce qu'on peut faire en employant des *pois* fulminants, tels qu'ils se trouvent dans le commerce; mais quoiqu'elles soient très visibles, elles sont moins régulières et moins espacées que lorsqu'on emploie les bulles de gaz tonnant.

Il suit évidemment de ces faits que dans les expériences citées plus haut, la formation des lignes doit être attribuée à un mouvement déterminé dans l'air par le passage de l'électricité, et nullement à l'action spéciale de cet agent. Il reste à rechercher quel doit être ce mouvement pour qu'il produise les apparences observées.

XI. Il est assez probable que les molécules de la partie gazeuse traversée par l'électricité sont animées de mouvements vibratoires très rapides : les ondes qui résultent de leur propagation dans l'espace environnant doivent interférer les unes avec les autres, et déterminer à la surface du plan sur lequel la poussière est distribuée, des lignes nodales dans les points où celle-ci vient se réunir. Pour s'assurer si c'est à cette cause qu'il convient de rapporter la formation des lignes, il faudrait pouvoir calculer la vitesse de l'air en un point quelconque du plan, et connaître pour cela la forme de la surface qui termine la portion d'air ébranlée par l'électricité, la vitesse des molécules en chaque point de cette surface, et la loi suivant laquelle elle se propage dans les diverses directions. On ne peut pas soumettre ce phénomène à une analyse rigoureuse; mais l'observation démontre que le sens de la propagation du mouvement et la résistance du plan exercent une grande influence, et que l'explication détaillée du phénomène doit être assez compliquée.



XII. Lorsque la poudre est suffisamment éloignée de l'étincelle, les lignes ne se dessinent pas dans la partie située au-dessous du milieu de l'intervalle des pointes, mais seulement au-delà. Ce fait semblerait indiquer que la vitesse des molécules gazeuses en A est dirigée suivant OA, et dans les autres points A′ suivant une droite telle que OA′ : dans cette hypothèse, la vitesse transmise en B doit être décomposée parallèlement au plan pour qu'elle puisse faire mouvoir la poudre; et si l'on admet que cette vitesse diminue en raison inverse de la distance au centre d'ébranlement, il est facile de conclure que la composante horizontale est la plus grande pour les points d'un même plan sur les directions OA′,... qui font un angle de 45° avec la verticale. C'est aussi dans la partie correspondante à cette direction que les lignes présentent le plus de netteté, du moins à une grande distance de l'étincelle.

Si l'on joint un point B du plan au milieu O de l'intervalle des pointes, il est naturel de penser que les centres de mouvement situés sur la ligne OB sont ceux qui exercent le plus d'influence sur la vitesse de l'air en B parallèlement au plan; mais il est indubitable que les autres portions de la surface ébranlée exercent aussi une action, et que celle-ci peut se propager latéralement. Si cette dernière circonstance n'avait pas lieu, lorsqu'on interpose un écran entre la poudre et les pointes, les lignes ne devraient pas se former derrière l'écran dans la partie qui ne pourrait pas être aperçue de l'intervalle des pointes; or ceci est contraire à l'observation. L'écran peut être vertical ou horizontal, et dans les deux cas on remarque que la poudre se dispose régulièrement dans des points où elle ne devrait prendre aucun mouvement, si l'action ne se propageait pas dans le sens latéral. Ainsi, les pointes

étant à 15^{mm} l'une de l'autre, et à 20^{mm} du plan, si l'on place à 14^{mm} de celui-ci et horizontalement une lame de verre de 61^{mm} de large sur $10^{cent.}$ de long, on observe que les lignes se dessinent sur les bords de la projection verticale de la lame ; pour des dimensions un peu moindres de celle-ci, je trouve qu'elles s'étendent au-dessous de la plaque.

XIII. Il est certain également que la résistance opposée par le plan exerce une grande influence. J'ai déjà remarqué (VII) que les lignes ne se dessinent pas sur les surfaces très flexibles, ce qui tient peut-être à ce que la composante normale à la surface doit être nécessairement détruite pour que les lignes puissent se former. On conçoit que si cette composante produit son effet, il en peut résulter, dans la membrane, un mouvement de flexion qui empêche la poussière de s'arrêter comme elle le ferait si la surface était résistante.

L'influence de la réflexion qui paraît s'opérer à la surface des corps que rencontrent les molécules gazeuses peut encore être démontrée en posant sur le plan des corps de forme cylindrique ou cubique. La disposition des lignes est modifiée très près de leur surface ; pour des corps cylindriques, par exemple, la poussière se distribue en rayons qui paraissent diverger de l'axe du cylindre. On remarque une disposition semblable lorsque l'action se propage au-dessous des écrans, près des disques qui servent à les supporter.

Le mouvement imprimé aux molécules est assez énergique pour qu'il puisse se communiquer de la portion d'air placée dans le voisinage de l'étincelle, à une autre portion séparée de la première sur un corps solide de très petite épaisseur. Si l'on place horizontalement, entre les

pointes et la poudre, une feuille de papier végétal, par exemple, fixée par un cadre en bois, les lignes qui ne peuvent pas se former sur le papier, si ce n'est près du cadre, se forment très bien au-dessous; même en employant de la craie ou du sulfate de baryte. Je me suis assuré d'ailleurs par des expériences qui, je crois, ne peuvent laisser aucun doute, que le mouvement est bien transmis par l'intermédiaire de la feuille. J'ai placé au-dessus de la poussière une soucoupe en grès renversée, et j'ai vérifié d'abord, qu'en faisant passer les étincelles au-dessus du fond et même très près de celui-ci, les lignes ne se forment pas au-dessous de la coupe. En pratiquant sur le fond une ouverture rectangulaire de 15 à 20^{mm} de côté, et en disposant la soucoupe de la même manière, on voit les lignes se former. L'action se propage alors au travers de l'ouverture. Si l'on recouvre celle-ci d'une feuille de papier végétal, arrêtée avec de la cire molle sur les bords, de manière que toutes les ouvertures soient bien fermées, les étincelles que l'on fait passer au-dessus, à 15 ou 20^{mm} de distance, déterminent très facilement la formation des lignes au-dessous de la soucoupe. Elles ne se montrent pas si l'on ferme l'ouverture de la même manière avec une lame métallique, ou de verre, ou de carton épais de mêmes dimensions que la feuille de papier. Si la lame dépasse notablement les bords de l'ouverture, il est inutile de les mastiquer; mais lorsqu'ils sont découverts sur un espace un peu étendu, les lignes peuvent se dessiner : il faut néanmoins pour cela que la grandeur de cet espace soit très sensible.

L'expérience réussit également avec plusieurs feuilles semblables superposées, avec plusieurs feuilles de papier à lettre, avec du papier ordinaire, lorsqu'il n'est pas très épais. Les lignes se forment encore si l'on emploie du car-

bonate de magnésie, séparé de l'étincelle par une ou deux feuilles d'étain très minces et mastiquées sur les bords. Quinze feuilles de papier végétal disposées de même les unes au-dessus des autres n'arrêtent pas l'action, si l'on se sert de magnésie, et je suis persuadé qu'avec un nombre double les lignes seraient visibles. Il est inutile d'ajouter que les substances interposées entre l'étincelle et les corps légers ne sont pas percées par l'effet de la décharge.

XIV. Du reste, il est aisé de reconnaître qu'il faut une ouverture de grandeur sensible pour que l'action puisse se propager au travers, lorsqu'il n'y a pas d'autres voies de communication. Il suffit d'opérer, comme dans les expériences qui précèdent, en employant une soucoupe ou un têt ordinaire en agrandissant graduellement l'ouverture, ou bien encore en recouvrant la poudre avec un diaphragme métallique, percé d'orifices de grandeurs variables, tels que les diaphragmes employés pour les expériences d'optique. On n'observe rien de particulier si l'orifice est très petit : s'il est plus grand, la poussière est enlevée dans un espace plus ou moins étendu correspondant à l'ouverture, ou s'accumule au-dessous de celle-ci; le diamètre augmentant, la portion d'espace où la poussière est enlevée croît également, mais bientôt les lignes se manifestent à l'entour et s'étendent davantage à mesure que le diamètre grandit. Les pointes étant à 15^{mm} l'une de l'autre, l'orifice à 12^{mm} de l'étincelle et à 32^{mm} du plan, je trouve qu'aucun effet n'est produit tant que le diamètre de l'ouverture est inférieur à $0^{mm},5$: les lignes commencent à paraître quand ce diamètre égale 2^{mm}, quoique la poussière soit enlevée, lorsqu'il est moindre; s'il est de 8^{mm}, les lignes s'étendent dans tout l'espace recouvert par le diaphragme dont le rayon est de 50^{mm}. L'espace dans lequel elles existent est plus

grand que la portion du plan qui peut être aperçue de l'intervalle des pointes en suivant les bords de l'orifice : ce qui démontre encore que l'action se propage latéralement à partir de celui-ci.

XV. Si l'on admet que les mouvements auxquels sont dues les lignes formées par la poussière émanent de la surface qui limite la masse d'air ébranlée par l'électricité, on conçoit que lorsque cette masse devient plus grande, la durée des oscillations des molécules gazeuses peut être plus longue. On explique ainsi pourquoi les intervalles des lignes augmentent avec la quantité et la tension de l'électricité, avec la distance ou la forme arrondie des corps entre lesquels jaillit l'étincelle et la raréfaction de l'air environnant.

Ce même intervalle, très petit dans le voisinage de la projection de l'étincelle, augmente jusqu'à une certaine distance et décroît ensuite : sa valeur est la plus grande pour les éléments du plan inclinés de 45° sur la droite qui les joint au milieu de l'intervalle des pointes. On observe encore qu'il diminue lorsqu'on examine les lignes formées sur une même direction à des distances de l'étincelle de plus en plus grandes : il paraît indépendant de la nature du gaz et ne varie qu'avec la pression. Dans l'hypothèse d'un mouvement oscillatoire, et d'après les idées généralement reçues sur la propagation des ondes dans les fluides élastiques, il semble que cet intervalle devrait changer avec la nature du gaz et augmenter avec la distance à l'étincelle ; mais pour être assuré qu'il en est ainsi, il faudrait pouvoir calculer rigoureusement le phénomène en tenant compte de la modification qu'éprouve à la surface du plan le mouvement déterminé dans le gaz par le passage de l'électricité.

ÉTUDE

Sur la composition élémentaire de quelques anthracites;

PAR M. JACQUELAIN,
Préparateur à l'École centrale des Arts et Manufactures.

De tous les combustibles minéraux qui ont excité à différentes époques l'attention des chimistes, la houille, tant à cause de sa profusion que de ses emplois faciles et variés, se présente comme la seule espèce de combustible sur la composition duquel nous possédions aujourd'hui des notions certaines. On ne peut citer sur ces matières, comme travail remarquable, que celui de M. Karsten, et notamment celui de M. Regnault résumant avec plus de justesse les observations de MM. Klaproth, Thomson, Héricart de Thury, qui avaient tenté des analyses d'une précision trop difficile à réaliser pour leur époque.

L'anthracite, au contraire, comme combustible plus réfractaire, semble avoir été mis de côté dans toutes ces études, ou du moins le petit nombre d'analyses qu'on a faites nous indique uniquement la proportion de carbone, de cendres, et de matières volatiles dosées par différence.

Personne n'oserait contester aujourd'hui les services nombreux dont nous sommes redevables aux recherches d'analyses élémentaires exécutées en grand nombre, et appliquées d'une manière comparative même à des composés impurs. Assurément c'est vers ce but qu'il faut tendre; mais je suis loin de partager l'opinion des chimistes qui ne verraient pas dans les essais de ces matières par le feu ou par d'autres agents la possibilité d'acquérir quelques notions sur leur nature intime: je pense au

contraire qu'il faut s'aider des deux méthodes. C'est dans cette direction que j'ai entrepris l'étude de quelques anthracites, dont on connaîtra bientôt les résultats. Voici en peu de mots la marche que j'ai suivie :

Le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxigène ont été déterminés avec tout le soin possible par le procédé d'analyse organique.

La proportion des cendres a été obtenue par incinération lente dans un fourneau à mouffle.

Quant au soufre provenant des pyrites, sa présence a été décélée en attaquant par l'eau régale le combustible réduit en poudre impalpable.

Enfin pour reconnaître la nature des produits volatils que cet anthracite abandonnerait à une température élevée, on a placé 60 grammes de matière en menus morceaux, exempts de poussière, dans un tube de porcelaine fermé d'un bout; l'autre extrémité communiquait par un tube de sûreté avec un flacon de lavage contenant de l'alcool et portant un tube à gaz : on a placé horizontalement le cylindre dans une forge aux essais de fer, et l'on a continué le coup de feu jusqu'à ce que le gaz cessât de se produire. Celui-ci ayant été fractionné, on fit successivement l'analyse sur l'eau des produits partiels; puis, composant un mélange unique de ces derniers, on a recommencé l'analyse sur l'eau et sur le mercure, afin de voir si les moyennes seraient d'accord.

L'action du chlore humide sur tous ces gaz et l'analyse eudiométrique m'ont appris que j'avais extrait de chaque anthracite de l'hydrogène mêlé à une très faible quantité d'un carbure d'hydrogène, capable de se convertir en un chlorure de carbone solide. On pourra bientôt se convaincre que la composition de ce carbure d'hydrogène correspond à l'état de condensation du méthylène.

Enfin la moyenne de chaque mélange gazeux bien sec étant traitée par du potassium fondu, il en est toujours résulté une absorption égale au volume d'hydrogène libre supposé dans le mélange.

Anthracite de Swansea. —Densité = 1,27.

Propriétés physiques. — D'un noir éclatant, d'une grande compacité, à structure lamelleuse, à cassure raboteuse dans le sens perpendiculaire à la superposition des feuillets, homogène dans tous les échantillons, facile à briser, difficile à pulvériser; sa poussière ne tache pas les doigts. Ce combustible brûle sans se désagréger et sans produire de flamme.

Analyse du gaz fractionné.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Sommes.
Gaz employé....	100	100	100	100	100	100	100	100	800
Oxigène employé.	100	100	100	100	100	100	100	100	800
Résidu après détonation et l'action de la potass.	28	23	28	38	42	43	49	50	301

	Moyenne calculée des analyses partielles.	Analyse du mélange total sur l'eau.	Analyse du mélange total sur le mercure.
Gaz employé...	100	100	100
Oxig. employé.	100	100	100
Résidu après détonation.....	»	»	49
Id. après l'action de la pot.	37,62	39	37

Or nous voyons que 12 vol. d'acide carbonique en représentent........................ 12 d'oxigène.

D'un autre côté l'on a pour résidu... 37 d'oxigène.

Donc l'oxigène consommé est égal à. 51

Ce qui correspond à.............. 102 hydrogène.

Ainsi le gaz analysé se composait de 88 parties d'hy-

drogène et 12 environ d'un bicarbure d'hydrogène : c'est du moins une conséquence à laquelle m'a conduit l'action du potassium en fusion sur 100 parties de ce même mélange, puisqu'il m'est resté après l'absorption de l'hydrogène douze parties du bicarbure d'hydrogène déjà mentionné.

Avant de me livrer à ce genre de contre-épreuve, je me suis assuré par des expériences synthétiques que le potassium en fusion n'avait aucune action sur le gaz des marais, le gaz oléfiant, et le gaz de l'huile. J'ai vu que l'hydrogène mélangé en proportions connues à chacun de ces gaz disparaissait complétement et laissait intacte la portion de l'hydrogène carboné à laquelle on l'avait associé.

Tous les chimistes familiarisés à l'analyse des gaz conviendront, je pense, que l'application de cette propriété du potassium si bien observée par MM. Gay-Lussac et Thenard, et pour ainsi dire tombée dans l'oubli, devient un moyen prompt et certain d'isoler l'hydrogène d'un mélange de carbure d'hydrogène gazeux et de gaz des marais. Sous ce rapport on a donc fait un pas vers la solution d'un problème devant lequel avaient échoué un grand nombre d'analystes.

Toute correction faite, 100 grammes d'anthracite fournissent 24 lit. de ce mélange gazeux à 0° et 76, c'est-à-dire, en poids, $2^{gr.},14$ d'hydrogène.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.		ANALYSE INDUSTRIELLE	
Cendres	1,72	1,72	coke..... 91,52.
Carbone	90,58	89,90	
Hydrogène	3,60	24 litres de gaz à 0° et 76.	
Azote	0,29	33,3 plomb réduit.	
Oxigène	3,81	traces de soufre.	
	100,00		

Anthracite de Sablé (dép. de la Sarthe). D. = 1,75.

Propriétés physiques. — Doué d'un grand éclat ; quelquefois terne et faiblement irisé ; à cassure conchoïdale ; facile à pulvériser ; sa poussière ne tache pas les doigts. Ce combustible brûle sans se diviser, et sans produire de flamme.

Analyse du produit gazeux fractionné.

	I.	II.	III.	IV.	Sommes.
Gaz employé	100	100	100	100	400
Oxigène employé	100	100	100	100	400
Résidu après détonation et l'action de la potasse	19	39	48	52	158

	Moyenne calculée des analyses partielles.	Analyse du mélange total sur l'eau.	Analyse du mélan. total sur le mercure.
Gaz employé	100	100	100
Oxigène employé	100	100	100
Résidu après détonation	»	»	48
Résidu après la potasse	39,5	39	38

Mais 10$^{v.}$ d'acide carbonique représentent	10	d'oxigène ;
D'autre part, on a pour résidu	38	d'oxigène,
Puis	52	d'oxigène consommé,
Et	104	hydrogène correspondant.
Total	204	

D'après l'action du chlore et du potassium, on peut en conclure que l'on avait affaire à un mélange de 90 hydrogène, et 10 d'hydrogène carboné.

Ainsi 100 grammes d'anthracite ont donné $19^{lit.},66$ de gaz à 0° et 76, c'est-à-dire $1^{gr.},75$ hydrogène.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.		ANALYSE INDUSTRIELLE.
Cendres ferrugineuses....	6,90	6,90 } 89,33 coke.
Carbone..................	87,22	82,43 }
Hydrogène................	2,49	$19^{li.},66$ de gaz non éclairant.
Azote....................	2,31	30,87 de plomb réduit.
Oxigène..................	1,08	Soufre faible proportion.
	100,00	

Anthracite de Vizille (Isère). Densité = 1,73.

Propriétés physiques. — Texture feuilletée, cassure raboteuse; toutes les parties brisées sont très polies, miroitantes, et rarement irisées. La pulvérisation de cet anthracite est difficile à cause de sa dureté; sa poussière ne tache pas les doigts. Il brûle en se fracturant et sans produire de flamme.

Analyse du produit gazeux fractionné.

	I.	II.	III.	Sommes.
Gaz employé..........	100	100	100	300
Oxigène employé......	100	100	100	300
Résidu après détonation et l'action de la potasse..	49	47	50	146

	Moyenne calculée des analyses partielles.	Analyse du mélange total sur l'eau.	Analys. du mél. total sur le mercure.
Gaz employé.........	100	100	100
Oxigène employé.....	100	100	100
Résidu après détonation	»	»	50
Résidu après potasse...	48,66	49	49

1 volume d'acide carbonique représente....	1 d'oxigène;
Ajoutant le résidu....	49 d'oxigène,
Puis les	50 d'oxigène consommé,
Et..................	100 d'hydrogène correspondant,
Il vient.....	200

Ces résultats étant confirmés par l'action du chlore, du potassium sur les gaz, il faut admettre que le gaz recueilli n'était qu'un mélange de 99 parties d'hydrogène et de 1 d'hydrogène carboné.

Ainsi 100gr. d'anthracite ont donné 6lit.,92 de gaz à 0° et 76, c'est-à-dire, en poids, 0gr.,61 d'hydrogène.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.		ANALYSE INDUSTRIELLE.	
Cendres..................	1,90	1,90	88,33 coke.
Carbone..................	94,09	86,43	
Hydrogène..............	1,85	6li.,92 gaz non éclairant.	
Azote....................	2,85	31,8 plomb réduit.	
Oxigène.................	0,00	Soufre en quantité appréciable.	
	100,69		

Anthracite de l'Isère, donnée par M. Regnault. D. = 1,65.

Propriétés physiques. — Texture feuilletée, cassure raboteuse; les parties brisées sont brillantes et polies; la combustion s'opère difficilement, sans flamme et sans division de la matière.

Analyse du produit gazeux fractionné.

	I.	II.	III.	IV. (air rentré)	Sommes.
Gaz employé...........	100	100	100	100	400
Oxigène employé.......	100	100	100	100	400
Résidu après détonation et l'action de la potasse...	48	48	50	60	206

	Moyenne calculée des analyses partielles.	Analyse du mélange total sur l'eau.	Analyse du mélange total sur le mercure.
Gaz employé...........	100	100	100
Oxigène employé........	100	100	100
Résidu après détonation..			58
Résidu après la potasse...	51,5	52	52
Récapitulation faite de 6v. d'acide carbonique équivalant à	6 oxigène,		
Du résidu.............	52 oxigène;		
De	42 oxigène consommé,		
Et de	84 hydrogène correspondant.		
Il vient................	199,9		

D'où il résulte, après essai du gaz par le chlore et le potassium, que l'on avait analysé un mélange de 94 d'hydrogène et de 6 d'hydrogène carboné.

100gr. de cet anthracite ont fourni 16lit.,99 de gaz à 0° et 76, c'est-à-dire, en poids, 1gr.,5 d'hydrogène.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.		ANALYSE INDUSTRIELLE.	
Cendres................	4	4	93,33 coke.
Carbone................	94,0	89,33	
Hydrogène..............	1,49	16li.,99 gaz non éclairant.	
Azote..................	0,58	32,30 plomb réduit.	
Oxigène................	0,00	Soufre, quantité appréciable.	
	100,00		

Avant de passer aux conclusions, je dirai quelques mots tendant à mieux faire connaître l'anthracite de Glamorganshire.

La quantité de gaz qu'il peut fournir par une calcination en vase clos, étant évaluée à 240lit. par kilogramme de combustible, on voit que ces résultats se rapprochent de ceux obtenus en grand, dans les établissements d'éclairage, puisqu'on y recueille environ 180, 200 à 250lit. de

gaz par kilogramme de houille : il est vrai que les propriétés du gaz hydrogène sont nulles ; mais il est certain aussi qu'au moyen de la vapeur d'eau dirigée sur ce combustible porté au rouge, on se procure aujourd'hui à Swansea un gaz très éclairant et sans odeur. La pureté de cet anthracite est telle, qu'il ne reste plus de matière charbonneuse dans les cornues où se passe la réaction, lorsque l'opération a été bien conduite.

D'après ce qui précède, il est évident qu'un combustible dont la masse se présenterait, dans toutes ses parties d'exploitation, avec cette homogénéité, serait une découverte d'une haute portée pour le traitement des minerais de fer et la qualité des produits qui en résultent.

Si, comme je n'en puis douter, certains anthracites très compactes ont été refroidis plus ou moins brusquement après leur fusion, on conçoit que cette matière ait acquis un état de trempe comparable aux larmes bataviques, et que le moindre choc ou la moindre élévation de température en détermine la dissémination. C'est en effet ce qui arrive à une espèce d'anthracite récemment découverte sur la rive gauche de la Sarthe, par un moine de *Solem*. Lorsqu'on vient à frapper sur un des points du banc d'anthracite le plus extérieur, on voit à l'instant les parties voisines se réduire en poussière ; aussi les exploitants, à cause de cette propriété singulière, l'ont-ils appelé anthracite mousseux. Il n'est pas rare, au contraire, de voir les anthracites à texture feuilletée supporter tous les changements de température, et se prêter, sans désagrégation, soit à l'émission des gaz, soit à la pénétration de l'air dans leur intérieur, pendant toute la durée de la combustion.

Tableau général de la composition élémentaire des anthracites.

	ANTHRACITE de Swansea (Angleterre).	ANTHRACITE de Sablé (Sarthe).	ANTHRACITE de Vizille (Isère).	ANTHRACITE de l'Isère.
Carbone....	90,58	87,22	94,09	94,00
Hydrogène..	3,60	2,49	1,85	1,49
Azote......	0,29	2,31	2,85	0,58
Oxigène....	3,81	1,08	0,00	0,00
Cendres....	1,72	6,90	1,90	4,00
	100,00	100,00	100,69	100,07

En jetant un coup d'œil sur le tableau précédent, on y voit clairement démontré que plusieurs anthracites renferment une proportion de carbone dont les combustibles analysés jusqu'ici ne présentent aucun exemple.

On remarque en second lieu que tous ces échantillons échauffés en vase clos, à une température très élevée, abandonnent de l'hydrogène en quantité notable et presque pur.

Ce résultat tout-à-fait inattendu, s'il était constant dans tous les anthracites (j'ai l'intention de le vérifier), deviendrait un caractère distinctif de cette classe de corps.

Sans la connaissance de ce dernier fait, il est bien évident que l'analyse élémentaire des anthracites devait me conduire à une confirmation des expériences de M. Regnault et des conséquences qu'il en a déduites, savoir : qu'en descendant des terrains d'alluvion les plus modernes aux terrains tertiaires, secondaires et de transition, les combustibles appartenant à ces formations gagnent du carbone et s'appauvrissent en hydrogène et oxigène. Quant à la production du gaz hydrogène, je vais essayer d'en donner une explication, en me laissant guider à la fois par les propriétés physiques des combustibles, leur position

géologique et l'étude qui en a été faite, tant sous le rapport de leur composition, que sous le point de vue de l'altération qu'ils subissent à la distillation.

Grâce à l'extrême délicatesse des procédés d'analyse imaginés pour l'évaluation de l'azote, les chimistes, depuis un petit nombre d'années, ont pu constater la présence de cet élément dans l'organisation de tous les végétaux, et, récapitulation faite des recherches de MM. Boussingault et Payen, on trouve que les plantes herbacées, à poids égal, renferment beaucoup plus d'azote que les bois. Cette quantité s'élève moyennement, dans les premiers, à 2,5,3 pour 100. D'après quelques analyses de MM. Regnault et Fikenscher, l'azote serait porté à 2,27 pour 100 dans la tourbe, et à 2 pour 100 dans la houille. Deux anthracites que j'ai analysés sont dans ce cas; souvent aussi, dans la plupart de ces derniers, on n'en retrouve plus que $\frac{1}{2}$ pour cent.

Or ces variations, il faut en convenir, sont très légères et par conséquent insuffisantes pour établir une différence entre la nature des végétaux qui ont servi de base aux grandes formations de combustible, et celle des plantes qui composent les dépôts modernes.

Je n'insisterai nullement sur la quantité de cendres laissée après incinération de ces matières carbonacées, puisqu'elle dépend de l'âge des végétaux, de la nature du sol auquel ils étaient attachés, et des substances terreuses dont ils se sont imprégnés après leur mort. S'il y avait identité dans la composition moyenne de ces débris de végétaux amoncelés par le temps, il reste à se demander quelle cause leur a imprimé des états physiques si différents.

Et d'abord on sait que la configuration des anthracites, des houilles, des bois bitumineux est une attestation bien

forte des degrés de ramollissement et de fusion par lesquels ces combustibles ont passé. La preuve que ces masses de combustible ont dû supporter des températures très élevées, je la tire tout naturellement de la classification géologique généralement admise aujourd'hui.

Ainsi l'anthracite abonde à la partie inférieure des terrains de transition; il compose des couches plus ou moins puissantes, alternant avec le grès, le calcaire jurassique, les roches porphyriques, les schistes argileux. Si donc ces roches pouvaient être regardées comme d'origine ignée, il est évident qu'à l'époque de leur épanchement, les terrains intermédiaires et secondaires qu'elles auront traversés ont dû subir des altérations profondes.

Mais la houille commence à la partie supérieure des terrains de transition, elle occupe surtout les terrains secondaires, et peut s'étendre jusque dans les tertiaires. Il suit de là que depuis l'anthracite jusqu'aux étages de la houille les plus éloignés, il doit exister une série de modifications, très distinctes pour certaines distances, qui se rapportent nécessairement à l'action de températures décroissantes.

Pour mieux dépeindre ma pensée, je comparerai l'influence des roches ignées sur les combustibles aux résultats obtenus dans nos laboratoires par la distillation de ces mêmes corps en vase clos. En effet, vers la dernière période de cette décomposition, on ne retire ordinairement que du gaz des marais mélangé d'hydrogène.

Or la texture compacte et homogène de certains anthracites dénote la fusion; le gaz hydrogène à peu près pur que j'ai recueilli indique une décomposition tout-à-fait du même ordre.

A une époque moins avancée de la distillation, la tem-

pérature étant moins élevée, une portion du carbone avec l'hydrogène excédant produit des gaz hydrogènes carbonés liquides ou solides qui se dispersent quand l'appareil est sans pression.

Les mêmes décompositions se reproduisant au sein des houillères, le plus souvent sous l'influence d'une très forte pression, une partie du combustible se changerait en houille sèche, en abandonnant une certaine quantité de carbures d'hydrogène qui vont imprégner les couches supérieures et restent intimement associés avec elles, si la température est suffisante pour produire un commencement de fusion, et pas trop élevée pour forcer de nouveau les matières volatiles à se perdre au-delà. Les houilles sèches, les houilles grasses et les lignites bitumineux sont dans ce cas, et donnent à la distillation des gaz éclairants et du goudron chargé de naphtaline.

Quant aux lignites proprement dits et à la tourbe qui n'ont pas eu à supporter ces températures élevées, puisqu'on y retrouve les traces nombreuses d'organisation, ils se distinguent essentiellement des combustibles précédents, en ce qu'ils donnent à la distillation des gaz éclairants et du goudron exempt pour ainsi dire de naphtaline, mais chargé au contraire d'acide acétique de paraffine et d'eupione.

Pour donner à ces considérations tout le caractère de la vérité, il me reste à les appuyer d'expériences qui auront pour objet d'isoler des différents combustibles, pris à des profondeurs variables, les carbures d'hydrogène dont je viens de faire mention. C'est une question que je m'empresserai d'étudier aussitôt que j'aurai rassemblé les matériaux indispensables à de pareilles recherches.

Observations relatives à la cristallisation du platine. Modifications apportées dans l'art de travailler ce métal;

PAR M. JACQUELAIN,

Préparateur à l'École centrale des Arts et Manufactures.

La préparation du noir de platine au moyen du chlorure double de potassium et de platine, et la conversion de cette poudre impalpable en platine cristallisé, sont deux opérations si rapprochées l'une de l'autre, qu'après bien des fouilles dans l'histoire chimique et minéralogique de ce corps, j'hésite encore à croire que le second phénomène puisse être présenté comme un fait nouveau dans la science.

Cependant comme le traitement du minerai de platine, décrit à différentes époques par MM. Vauquelin et Wollaston, est encore une opération dont le succès dépend d'une foule de précautions, il peut se faire que l'observation scrupuleuse des conseils que nous devons à l'habileté rare de ces deux chimistes ait été un peu la cause de notre ignorance en ce qui concerne la cristallisation artificielle du platine.

Lorsque l'on chauffe le chloro-platinate de potassium sans en opérer la fusion, une certaine portion de chlorure de platine se décompose, et l'on obtient alors un mélange de chlorure de potassium, de chlorure double, et de platine en poudre noire. Par des lavages à l'eau distillée bouillante, on isole complétement ce dernier produit. Mais, au lieu de s'arrêter à cette réaction imparfaite, si

l'on élève la température jusqu'à la fusion du chlorure alcalin, et si l'on prolonge, pendant une heure environ, l'action de la chaleur, tout le noir de platine se trouve changé en petites lamelles de platine très brillantes.

En examinant avec soin la marche de ce phénomène, on ne tarde pas à concevoir que des courants établis dans la masse en fusion mettent sans cesse en mouvement les cristaux infiniment petits de noir de platine; que, par suite de ce déplacement continuel, les surfaces décapées venant à se rencontrer, à glisser l'une contre l'autre, il en résulte une soudure à chaud, une adhérence, en un mot, semblable à celle que nous produisons à froid par la superposition exacte des deux hémisphères d'une balle de plomb récemment coupée.

Tant que la presque totalité du chlorure alcalin ne s'est pas volatilisée, il reste toujours quelques parcelles métalliques disséminées dans la masse fondue; enfin, pendant toute la durée de la vaporisation du chlorure de potassium, on voit se former à la surface du bain, puis contre les parois du creuset, un réseau de platine composé de petites lames implantées les unes sur les autres, et dont les dimensions augmentent d'une manière très sensible avec le temps consacré à cette expérience.

C'est là ce qu'il convient d'appeler une véritable mousse de platine. Ces poussières, d'apparence cristalline, et la mousse elle-même, se purifient par de simples lavages à l'eau distillée bouillante. Il est à remarquer dans cette expérience, d'ailleurs, que le chlorure de potassium retient toujours du chlorure de platine non décomposé, bien qu'on l'ait porté longtemps au rouge; bientôt nous donnerons le moyen d'éviter cette difficulté.

Ce premier résultat étant obtenu, on peut, en modifiant

un peu le procédé, en tirer parti pour la fabrication du platine.

Le travail en grand de ce métal a, sans aucun doute, subi de grandes améliorations, depuis que Wollaston nous a légué les secrets les plus importants de cette fabrication; mais ces perfectionnements sont demeurés tout naturellement la propriété exclusive des personnes qui s'occupent de cette industrie. Je ne puis donc raisonner ici que d'après ce qui est connu de tous les chimistes. En supposant que mes observations, livrées à la publicité, aient été faites depuis longtemps par les fabricants de platine, je n'en aurai pas moins accompli un devoir, celui d'obliger à des perfectionnements, par la divulgation de phénomènes dont on fait peut-être un secret.

On se rappelle les précautions qu'il faut prendre pour conduire à bonne fin la préparation du platine, à partir du chlorure double ammoniacal.

Il faut en effet décomposer complétement le sel de platine et conserver à l'éponge une friabilité qui permette de la réduire en poudre assez fine par un simple broyage sous l'eau entre les deux mains; après cela on sépare les parties les plus fines de celles qui sont dures et plus grossières, par un certain nombre de lavages et décantations; ces dernières sont ensuite retraitées par l'eau régale. Enfin, vient le moulage de ce que l'on appelle la boue de platine; cette opération ne laisse pas que d'être très minutieuse. Il n'est pas nécessaire d'avoir vu de la mousse de platine préparée en grand, pour se convaincre de l'impossibilité qu'il y a de décomposer en totalité le chlorure double ammoniacal, sans faire prendre une cohésion considérable aux parties en contact avec les parois du vase : si l'on veut, au contraire, parer à cet inconvénient, on re-

tombe dans celui d'une mousse de platine toujours souillée de chlorure indécomposé. De plus, l'état physique de l'éponge ordinaire de platine entraîne à de grandes lenteurs dans le lavage de cette matière.

Le petit problème à résoudre consiste donc à composer un sel de platine qui laisse après sa calcination une seule masse de matières à grains très fins (condition de malléabilité), assez poreuse pour se laver promptement, toujours exempte de chlorure de platine, et assez flexible, en un mot, pour se comprimer à sec dans des vases convenables.

Ce vase, je le suppose, est un cylindre en fonte polie, de tel diamètre qu'on voudra, fixé en terre par un gros bloc de bois qui lui sert de pied. Le platine bien sec et rougi étant introduit dans le cylindre chaud, on lui ferait d'abord subir une première compression par de petits chocs, pour arriver insensiblement à la force d'un mouton qui retomberait sur un mandrin de fer également poli et glissant à l'aise dans le cylindre. Cette opération terminée, on porterait le platine au rouge, puis l'introduisant de nouveau dans le cylindre en fonte, on continuerait la compression jusqu'à ce que la masse soit en état de supporter le martelage dans tous les sens.

Il ne peut paraître étonnant que j'aie préféré la compression du platine à sec, quand on reporte ses souvenirs à cette belle expérience de M. Wollaston, qui consiste à couper obliquement un fil de platine en deux, à rapprocher les deux parties, puis à les souder d'une manière durable d'un seul trait de chalumeau. Pour que cette opération réussisse, il faut bien se garder de laisser se déposer sur les surfaces fraîchement coupées les plus faibles traces d'humidité ou de tout autre corps, car on ne pourrait pas même commencer la soudure. C'est pour cette

raison que je conseille d'opérer sur du platine toujours sec, et dans des vases toujours chauds.

On sait en outre combien il est difficile de chasser toute l'humidité interposée dans le cylindre de platine, comprimé avec tous les soins imaginables par voie humide; ce qui le prouve, c'est qu'après avoir forgé du platine ainsi préparé, si on le coupe en plusieurs morceaux, et qu'on en prenne le poids, on trouve une perte appréciable après les avoir chauffés au rouge et pesés dès qu'ils sont refroidis.

Je donne par cette description l'idée d'une opération qui serait faite en grand, telle que j'ai pu l'exécuter dans une laboratoire, à l'aide d'une enclume, d'un marteau et d'un cylindre en laiton, instruments très vulgaires.

Les doses qui m'ont le mieux réussi pour la préparation du sel de platine sont 25 parties de chlorure de potassium et 36 parties de sel ammoniac, pour 100 parties de platine, amené comme à l'ordinaire à l'état de chlorure acide.

Après la dessiccation complète du chlorure triple, on le décompose par petites portions dans un vase de platine, en ajoutant de nouvelle matière par-dessus la couche du sel précédemment réduit et l'on termine à la dernière addition de sel par un coup de feu de 15 à 20 minutes. On retire ensuite la masse spongieuse, on lave à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, afin d'enlever les traces d'oxide de fer abandonné par le sel ammoniac, et l'on termine par l'eau distillée jusqu'à l'expulsion totale du chlorure de potassium. A cette époque on chauffe au rouge le platine ainsi lavé, et on le porte aussitôt à la pression, puis au martelage, comme je l'ai annoncé plus haut.

Je mets sous les yeux de l'Académie divers échantillons

de platine : un lingot de platine en mousse comprimé à sec; un lingot martelé, un échantillon laminé; enfin un essai de cristallisation provenant, ainsi que je l'ai dit au commencement de ce Mémoire, de la décomposition du chloroplatinate de potassium porté à la température rouge-cerise.

Un seul échantillon présente dans son intérieur une facette à triangle équilatéral, ce qui m'autorise à penser que le platine, ainsi que l'or, pourrait bien cristalliser en octaèdre.

En terminant je présente comme complément, des réflexions qui m'ont été suggérées par la pratique de ces expériences. Qu'il me soit permis d'opérer quelques rapprochements entre la cristallisation artificielle du platine et le gisement habituel de ce métal.

Dans une Note publiée en 1826, tome XXXII, p. 205, des *Annales de Chimie*, M. de Humboldt nous apprend que, jusqu'à cette époque, le platine et les autres métaux qui lui sont presque toujours associés, n'avaient été trouvés que dans les terrains de transport. Ce savant nous fait remarquer en outre que, près de *Quilichao* et d'*Allegria*, dans le Curato de *Quina major*, il avait été frappé de voir des blocs de diorite accompagner le terrain aurifère. Guidé par ces observations, M. *Stefens* se laissa entraîner à cette opinion que le platine avait probablement son gisement primitif dans la diorite. Enfin, MM. *Fusch* et *Somoinof*, à l'occasion de leur travail descriptif du terrain platinifère de l'Oural (1), citent également la diorite parmi les fragments de roche entre lesquels se trouvent des grains de platine et d'or.

Jusque là ces suppositions étaient acceptées comme de

(1) Entre Nischni-Tagilskoi et Kuschtgnskoi.

vagues aperçus; mais, par sa découverte géognostique, M. Boussingault est venu signaler à l'attention des savants l'existence d'un filon aurifère contenant du platine, et traversant des diorites à Santa-Rosa en Colombie.

Si l'on fait maintenant contraster l'origine des roches pyroxéniques et amphiboliques, la nature des substances minérales avec lesquelles le platine s'y rencontre, et la facile décomposition des chlorures de tous les métaux qui accompagnent presque toujours le platine, on verra que ces considérations peuvent jusqu'à un certain point rendre compte de la présence de ces métaux dans les filons. Admettre en effet que les forces élastiques qui résident dans l'intérieur de la terre sont plus que suffisantes pour que les vapeurs qui s'en dégagent emportent avec elles ces métaux réduits, et les déposent dans les crevasses des roches environnantes, sont des idées qui se lient très bien, il me semble, aux explications données par M. Gay-Lussac au sujet de la formation du fer oligiste dans les laves et les parties caverneuses des volcans.

Ainsi la réduction des chlorures de platine et d'autres métaux rares, par le concours d'une température élevée et de la vapeur de sel ammoniac. serait un phénomène possible à expliquer aujourd'hui, tout aussi bien que la production du fer oligiste dans certains cas par une double décomposition entre le chlorure de fer et la vapeur d'eau.

En quittant ce sujet, j'ajouterai quelques mots pour me mettre à l'abri des accusations de plagiat que l'on se croirait en droit de m'adresser.

Par suite des expériences très variées dont un préparateur est forcé de s'occuper, il lui arrive assez souvent de découvrir un fait dès longtemps enregistré dans les annales de la science; il était donc de mon devoir de m'as-

surer si des observations analogues aux miennes n'étaient pas déjà la propriété d'une autre personne; or voici ce que j'ai pu recueillir, après des recherches scrupuleuses dans les Annales de chimie anciennes et modernes (t. XIV, *Annales de Chimie*, p. 26). Dans un rapport fait par MM. Berthollet et Pelletier, sur les moyens proposés par M. Jannety pour travailler le platine, on trouve d'abord un exposé rapide de l'état de la science relativement au gisement du platine et aux procédés empiriques jusqu'alors adoptés pour la purification de ce métal. Après la citation du procédé de M. Delisle, reposant tout entier sur l'attaque du minerai par l'eau régale, la précipitation par le sel ammoniac, et la décomposition de ce dernier par le feu, MM. les rapporteurs font remarquer surtout celui de M. Sickingen, qui était parvenu à se procurer du platine malléable et ductile en dissolvant le minerai dans l'eau régale, précipitant par le prussiate de potasse, évaporant les liqueurs et décomposant à une chaleur élevée les cristaux octaédriques de couleur rubis, laissés après la concentration des liqueurs. Le résidu de cette calcination consistait en un culot de platine aggloméré, pouvant supporter le coup de marteau et se tirer à la filière.

Sauf les circonstances de réaction qui rendent ce platine impur, puisqu'on ne s'occupe ici nullement de la séparation des autres métaux; sauf les inconvénients que j'ai signalés pour le chlorure double de platine et de potassium, avant de connaître le travail de M. Sickingen, il est aisé de voir quelques rapprochements entre ses observations et les miennes; je ne devais donc pas laisser échapper l'occasion d'établir, sous un certain point de vue, l'antériorité de l'auteur que je viens de citer. Quant

aux applications du produit que je présente, si je ne m'abuse, je pense qu'en faisant la réduction du *chlorure triple* dans des vases convenables, on parviendrait aisément à se procurer par ce procédé des filtres métalliques pour les acides plus résistants que la mousse et moins faciles à s'engorger; sous cette forme le platine divisé n'a perdu nullement la propriété de favoriser les réactions chimiques que l'on exécute avec la mousse ordinaire.

Sur la formation de l'éther lampique;

PAR M. R.-F. MARCHAND.

(Journal d'Erdmann, page 57.)

EXTRAIT.

L'acide lampique, qui consiste, d'après les recherches de MM. Stass et Martens, en acides acétique, formique et aldéhydique, mais en proportions variables suivant la température de la spirale de platine, peut être obtenu à l'état d'un mélange à proportions constantes en faisant l'expérience de Leidenfrost avec de l'alcool ou de l'éther.

Lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte de l'alcool ou de l'éther dans une capsule de platine chauffée, le liquide s'arrondit et s'agite sur la surface métallique échauffée sans se vaporiser sensiblement, et en présentant d'ailleurs les apparences déjà décrites dans les phénomènes analogues. On peut recueillir facilement les produits en couvrant la capsule avec une cornue tubulée dont on a détaché le fond; on instille de temps en temps une nouvelle dose de liquide. On peut se procurer ainsi en peu de temps une notable quantité de liqueur distillée; celle-ci, comme il est facile de le constater, n'est plus de l'alcool: elle possède toutes les propriétés de l'acide lampique. La propor-

tion relative des éléments mélangés de cet acide dépend de la température à laquelle on a porté la capsule de platine. L'auteur a constaté que l'on arrivait au même résultat en substituant au platine des capsules polies de cuivre ou de fer; il est important que la surface métallique ne présente pas d'aspérités, sans quoi l'expérience de Leidenfrost ne réussirait pas : on arrête aussi ces effets lorsqu'on répand du sable ou du verre pilé sur les surfaces métalliques. La température à laquelle le phénomène commence pour l'alcool est de 60° cent.

L'auteur regarde l'explication que Buff a donnée de ces phénomènes (*Annales de Poggendorff*, t. XXI, p. 591) comme parfaitement satisfaisante.

Note sur la préparation du tannin;

PAR M. DUVAL.

Pour préparer le tannin par notre procédé, on prend, comme à l'ordinaire, parties égales de noix de galle et d'éther en poids. On expose ces deux substances dans un vase de verre ou de grès à une température de 15 à 20 degrés; après un mois environ de macération, le mélange s'étant formé en une pâte assez solide, on renferme cette masse dans une forte toile en fil et on la soumet à la presse. Le produit que l'on obtient est d'une consistance de mélasse, très gluant au toucher et qui, comme nous en avons fait l'expérience, ne laisse dégager aucune partie de l'éther qu'il retient à la température ordinaire. Si, après avoir mis ce mélange dans un vase à large ouverture, on l'exposait à l'étuve ou au soleil, au bout de peu de temps on verrait la *surface* se couvrir d'efflorescences, tandis que le reste de la masse se maintiendrait sous l'aspect d'un liquide épais, mielleux, pendant plus de six mois.

Pour obvier à cet inconvénient qui retarde la préparation du tannin et qui nuit à sa pureté, parce que les corps étrangers contenus dans l'atmosphère se déposent

à sa surface, il faut soumettre le mélange à l'action d'une température élevée jusqu'à 120 degrés au moins. C'est par l'intermédiaire du chlorure de calcium très concentré que nous sommes parvenus à obtenir ce degré de température d'une manière fixe. Le chlorure de calcium forme ainsi un excellent bain-marie, dont le service peut être précieux dans beaucoup de préparations chimiques.

L'appareil que j'emploie se compose :

1°. *D'une chaudière en fer* contenant le muriate de chaux ;

2°. *D'une bassine à fond plat en argent* (on peut se servir d'une bassine de cuivre, pourvu qu'elle soit bien décapée) dans laquelle on met le tannin. On met cette dernière dans le muriate de chaux, dont on élève la température jusqu'au point d'ébullition. Mais pour obtenir une chaleur de 120 degrés sans brûler le produit et sans accident pour l'opérateur, il faut quelques précautions de pratique faciles à prévoir.

Ayant disposé l'appareil avec toutes les précautions convenables, et l'ayant mis en activité avec prudence, la portion d'éther qui maintenait le tannin à l'état de liquide épais se volatilise très promptement, et la partie inférieure de la masse touchant la bassine, se transforme en écailles brillantes, presque blanches, très légères, puisqu'elles forment un volume bien plus considérable relativement au même poids. Cependant la partie supérieure est restée colorée et transparente, parce qu'elle contient encore une grande quantité d'éther qui ne peut point se dégager, la chaleur n'ayant pas été assez forte vers ce point pour le chasser. C'est dans cet état qu'on trouve le tannin dans le commerce. Mais pour le rendre léger et blanc dans toute la masse, il faut recouvrir la bassine d'une plaque en cuivre sur laquelle on met des cendres rouges ; alors on aperçoit le même phénomène que nous avons indiqué ci-dessus, savoir, que cette partie restée colorée acquiert plus de volume en se transformant en écailles très légères, blanchâtres, ainsi qu'il était arrivé pour la partie touchant la bassine elle-même.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUIN 1840.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈT.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	761,54	+23,5		759,34	+25,3		758,82	+27,0		755,65	+23,3		+28,6	+12,0	Serein.	E. S. E.
2	752,63	+25,8		751,21	+29,2		749,86	+22,4		754,82	+13,3		+31,7	+13,3	Nuageux.	S. S. O.
3	759,52	+16,7		759,62	+16,2		760,02	+16,0		761,33	+11,9		+17,1	+ 8,3	Nuageux.	N. O.
4	762,25	+15,0		761,57	+17,2		761,24	+17,0		760,28	+14,4		+18,4	+ 7,2	Couvert.	O.
5	757,27	+14,2		756,71	+18,4		755,75	+19,2		755,00	+14,4		+20,9	+10,8	Couvert.	S. E.
6	753,90	+20,7		753,48	+23,6		752,90	+26,0		754,84	+17,0		+26,9	+10,5	Beau.	E. S. E.
7	737,61	+18,6		737,76	+19,5		757,25	+22,3		757,45	+17,8		+23,2	+14,4	Très nuageux.	O.
8	757,67	+21,4		756,75	+23,8		755,83	+24,0		756,33	+20,0		+25,8	+14,0	Nuageux.	E. N. E.
9	755,98	+21,5		755,65	+25,5		754,88	+24,4		757,09	+18,1		+28,1	+16,5	Voilé.	E. S. E.
10	758,08	+20,2		758,28	+21,5		757,64	+21,9		759,01	+18,7		+24,2	+26,3	Couvert.	O.
11	757,98	+19,2		759,47	+21,9		758,70	+25,0		758,57	+20,0		+26,5	+14,2	Très nuageux.	O. N. O.
12	758,29	+23,8		757,52	+25,8		756,35	+26,6		755,95	+21,7		+27,9	+13,2	Très nuageux.	S. S. O.
13	757,85	+18,5		758,40	+20,9		758,33	+21,9		759,80	+17,4		+22,9	+17,0	Couvert.	O.
14	759,57	+22,2		759,79	+24,8		757,04	+26,5		756,88	+20,4		+28,7	+11,3	Beau.	S.
15	758,00	+20,9		757,14	+23,0		755,53	+26,2		754,45	+22,6		+ 28,0	+15,0	Couvert.	N. E.
16	754,53	+23,6		755,40	+26,2		755,13	+27,0		756,07	+20,9		+29,1	+16,0	Très nuageux.	O.
17	756,20	+22,6		755,76	+21,6		755,27	+18,6		754,22	+16,4		+22,6	+16,1	Gouttes de pluie.	S. O.
18	757,43	+16,6		757,64	+20,1		757,98	+19,5		759,31	+15,0		+20,9	+11,8	Très nuageux.	O. S. O.
19	759,66	+19,1		758,77	+21,5		757,50	+23,0		756,67	+18,1		+24,0	+ 9,8	Nuageux.	S. O.
20	760,32	+17,3		760,98	+20,0		761,18	+20,5		762,89	+16,9		+21,9	+14,0	Beau.	O. S. O.
21	761,96	+21,4		760,92	+24,2		759,53	+25,0		757,42	+19,9		+27,1	+11,4	Serein.	S. S. E
22	752,91	+23,3		753,29	+21,4		752,70	+22,4		752,05	+16,4		+24,0	+13,1	Nuageux.	O. N. O.
23	751,62	+17,4		750,84	+16,2		750,28	+16,9		750,35	+13,5		+19,4	+11,2	Averses fréquentes.	O.
24	750,81	+15,3		750,84	+17,6		751,55	+16,5		754,77	+12,5		+20,1	+ 8,7	Pluie.	O. S. O.
25	757,67	+14,8		758,13	+15,5		758,20	+16,9		759,01	+13,6		+17,9	+ 8,9	Couvert.	O. N. O.
26	760,42	+13,2		760,63	+16,7		760,48	+18,3		761,36	+15,7		+20,9	+10,2	Couvert.	O.
27	761,30	+17,4		760,70	+18,7		760,37	+19,0		760,00	+18,8		+20,1	+12,5	Pluie par moments.	N. O.
28	758,60	+21,9		757,59	+21,3		757,07	+20,4		757,57	+16,0		+24,0	+12,4	Couvert.	O.
29	758,41	+17,6		758,12	+20,0		757,81	+21,3		758,35	+17,6		+22,8	+12,7	Couvert.	E. S. E.
30	757,94	+20,8		757,46	+23,4		756,33	+26,2		756,34	+18,1		+27,0	+13,5	Nuageux.	O. S. O.
1	757,64	+19,8		757,03	+22,0		756,42	+22,0		757,18	+16,9		+24,5	+12,7	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.

RECHERCHES

Sur les eaux minérales de l'Allemagne, de la Belgique, de la Suisse et de la Savoie;

PAR J.-P. AMÉDÉE FONTAN,

Docteur-Médecin à Bagnères-de-Luchon.

DIVISION ET CLASSIFICATION DES EAUX.

Je classerai les différentes espèces d'eaux d'après la nature des principes prédominants qu'elles renferment, et je les dénommerai par un, deux, trois ou quatre de ces principes.

1°. Je distinguerai les eaux ferrugineuses que je diviserai en :

Ferro-gazeuses : Spa, Schwalbach ;

Ferro-crénatées : petites sources de Borcette et d'Aix en Savoie ;

Ferro-crénatées et gazeuses accidentellement sulfurées : Schwalbach, Spa ;

2°. En chlorurées que je diviserai en :

Chloro-natreuses : grandes sources de Borcette et de Wiesbaden ;

Chloro-natreuses accidentellement sulfurées : les sources d'Aix-la-Chapelle et quelques sources de Borcette ;

Chloro-iodo-bromées : Kreusnach, Munster ;

Chloro-natro-gazeuses : Kronstadt, Soden ;

Natro-gazeuses : Selsters, Ems.

3°. Les eaux gypseuses, accidentellement sulfurées: Schisnach, Bade-Suisse, Bex;

4°. Les eaux salines : Baden-Baden, Schlagenbach, Wilbad, Chaufontaine, Louech ;

5°. Salines accidentellement sulfurées : Wailbach, Lavey et Aix en Savoie.

Ou sera d'abord étonné qu'après avoir visité les eaux d'Aix-la-Chapelle, de Bade en Suisse, de Schisnach et d'Aix en Savoie, je n'aie pas fait une catégorie d'eaux sulfureuses naturelles; mais j'espère qu'on ne m'en fera pas un reproche, quand après avoir parcouru mon Mémoire, on sera convaincu, comme je le suis moi-même, qu'il n'existe ni dans l'Allemagne rhénane, ni en Belgique, ni en Suisse, ni en Savoie, aucune eau sulfureuse naturelle, sortant dans des terrains primitifs; mais que les eaux qui jusqu'ici ont été considérées comme telles ne sont autres que des eaux sulfureuses accidentelles, dont on peut reconnaître et suivre, pour la plupart, la formation, depuis le point où elles sont encore salines jusqu'à celui où elles ont pris le caractère sulfureux.

Il y a cependant quelques sources, parmi celles que je désigne comme sulfureuses accidentelles, dont il ne me sera pas possible de suivre le développement; mais leur analogie de composition avec les autres, la nature des terrains dans lesquels elles sourdent, les circonstances dans lesquelles elles sont placées, la série des phénomènes qu'elles présentent, établissent tant d'analogie avec les sulfureuses accidentelles, qu'il m'a été impossible de leur refuser ce caractère.

DES SOURCES FERRUGINEUSES.

Nous avons divisé ces sources en ferrugineuses carbo-

natées, en ferrugineuses crénatées et en ferrugineuses accidentellement sulfureuses.

1°. *Des sources ferrugineuses carbonatées gazeuses.* — Les sources ferrugineuses carbonatées sont celles dans lesquelles une saveur piquante d'abord et un arrière-goût atramentaire dominent, et dans lesquelles le fer est tenu en dissolution par l'acide carbonique, qui y existe même en assez grande quantité pour se dégager spontanément sous forme de bulles abondantes, dont la fréquence et le volume varient considérablement : quelquefois ce sont de petites bulles intermittentes, qui s'échappent à des distances de plusieurs secondes, comme à la Sauvinière et au Pouhon de Spa ; d'autres fois, le gaz s'élève par bulles petites, mais fréquentes, qui donnent à ces sources l'aspect d'une marmite en ébullition, comme au Tonnelet de Spa et au Weinbrunnen de Shwalbach ; d'autres fois, la source ressemble à un torrent impétueux qui s'échappe du flanc d'un rocher, comme on le voit au Brodelbrunnen de Shwalbach.

Les principales sources ferro-gazeuses que j'ai visitées sont celles de Spa et de Shwalbach.

Des eaux de Spa. — Les eaux de Spa sourdent, pour la plupart, dans une roche micacée, mais toutes ne s'échappent pas de la roche en place. Quelques-unes, telles que la Géronstère, après s'être échappées de la roche, parcourent, avant de parvenir à la surface du sol, un terrain plus ou moins tourbeux, qui modifie quelques-uns de leurs principes, de manière à faire penser d'abord qu'elles sont d'une nature particulière ; mais nous verrons que cette modification s'explique facilement, à l'aide des principes que j'ai posés dans mes recherches sur les eaux des Pyrénées.

Les principales sources de Spa sont :

Le Pouhon ;
La Sauvinière ;
Le Groesbeck ;
Les Tonnelets n°s 1, 2 et 3 ;
et la Géronstère.

Il y a plusieurs autres filets d'eau plus ou moins écartés de Spa, qui se perdent sans être utilisés.

On pourrait penser, d'après la forte saveur des eaux de Spa et leurs effets énergiques, qu'elles contiennent une grande proportion de fer en dissolution. Cependant le Pouhon, qui en renferme le plus, contient à peine 5 centigrammes (un grain) de fer par litre d'eau.

Nous verrons même plus loin qu'une source (la Géronstère), qui ne contient que la moitié de cette quantité de fer, semble dans certains cas plus active, parce qu'elle tient ce fer en partie en dissolution par l'acide crénique, principe qui semble mieux permettre au fer d'être absorbé par l'économie.

L'acide carbonique que ces sources dégagent, soit spontanément, soit par l'ébullition, est presque pur : son volume varie et n'est nullement en rapport ici avec la quantité de fer que renferme chaque source, tandis que nous verrons les eaux d'Ems contenir l'acide carbonique et le fer dans des proportions semblables, qui sont en raison inverse de la température.

Dans le Pouhon, un litre d'eau contient un litre et un dixième environ d'acide carbonique, et un demi-centième environ d'azote, à la température de l'air ambiant (15° cent.), la température de la source étant de 8°,10 c.

Les sources du Tonnelet, qui sont à la même tempé-

rature, à un $\frac{1}{2}$ degré près, et qui ne contiennent que le tiers environ du fer du Pouhon, contiennent une plus grande quantité d'acide carbonique, un litre $\frac{1}{7}$ par litre d'eau, avec des traces à peine perceptibles d'azote.

Les eaux de Spa, d'une limpidité parfaite, ont une saveur d'abord piquante, puis atramentaire. Quelques sources sont odorantes : le Pouhon offre certains jours une odeur spéciale désagréable, dont je crois avoir trouvé la cause dans les lavages fréquents des carrelages voisins, au moyen du savon noir : soit que l'eau qui contient de ce savon en dissolution vienne se mêler par infiltration à l'eau de la source, soit que l'odeur du savon se propage au loin, et soit mieux flairée au moment où l'on approche le verre des lèvres pour boire l'eau de la source.

D'autres sources, et la Géronstère principalement, ont une espèce d'odeur marécageuse, mêlée de l'odeur d'hydrogène sulfuré : j'expliquerai plus loin la cause de cette double odeur.

Action des réactifs. — Le papier de tournesol, rougi par un acide, n'éprouve d'abord aucun changement dans l'eau ; mais si ce contact est prolongé et que l'acide carbonique se dégage, soit spontanément, soit par l'ébullition, le papier prend une légère teinte bleue.

Le papier bleu de tournesol, plongé dans l'eau, est bientôt rougi ; mais ce papier, exposé à l'air, reprend dans quelques secondes sa couleur bleue, et il peut ainsi être ramené plusieurs fois au rouge ou au bleu, suivant qu'il est plongé dans l'eau ou exposé à l'air.

En remuant l'eau avec une baguette, ou en la faisant chauffer, on chasse une grande quantité de bulles gazeuses, qui ne sont que de l'acide carbonique. Si, après avoir

fait bouillir l'eau, on la traite par un acide, il se dégage encore quelques bulles gazeuses, mais beaucoup moins nombreuses que par la simple ébullition ; nous verrons au contraire que les eaux chloro-natreuses, telles que celles de Borcette, dégagent beaucoup plus de gaz, par l'action d'un acide, après l'ébullition, que par cette même ébullition.

L'eau de chaux, versée en médiocre quantité, y forme un nuage blanc, qui disparaît bientôt ; si l'on ajoute une nouvelle quantité d'eau de chaux, le nuage reste permanent, et il est bientôt suivi d'un précipité blanc grenu, adhérent aux parois du vase, soluble dans un excès de l'eau de la source ou par les acides.

Le chlorure de barium produit à peine une teinte opaline, tant qu'il est seul ; mais si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme de suite un précipité blanc abondant. Ce précipité, complétement soluble dans les acides, laisse cependant une légère teinte louche à la liqueur.

L'oxalate d'ammoniaque produit un louche peu marqué.

Le nitrate d'argent donne dans la plupart des sources une teinte blanche, qui reste telle à l'abri du contact de la lumière, mais qui passe au gris violacé par l'action de cet agent. Deux sources, et la Géronstère principalement, prennent, par l'action du nitrate d'argent, une teinte *pourpre*, même à l'abri du contact de la lumière. Nous dirons plus loin la cause de cette différence.

La poudre de noix de galle donne une teinte d'un violet noirâtre, qui varie d'intensité dans les diverses sources : cette teinte n'est pas toujours en rapport avec la quantité de fer. Les sources dans lesquelles le nitrate d'argent prend une teinte pourpre semblent prendre

une teinte plus foncée par la noix de galle que d'autres sources qui contiennent plus de fer : il semble que le principe qui dans ces sources tient une portion de fer en dissolution, permette mieux la réaction de l'acide gallique sur le fer. Dans les sources, au contraire, qui contiennent le fer en dissolution par l'acide carbonique, l'intensité de la teinte produite par la noix de galle est en rapport d'intensité avec la proportion de fer : ainsi elle est bien plus intense dans le Pouhon que dans les Tonnelets.

Source de la Géronstère. — Cette source, devenue célèbre, en 1717, par la guérison de Pierre-le-Grand, empereur de Russie, a principalement attiré l'attention des chimistes et des médecins, à cause d'une odeur spéciale et d'un goût qui diffère un peu de celui des autres sources.

La plupart des auteurs qui ont examiné cette source ont attribué cette odeur à l'hydrogène sulfuré, et d'autres auteurs, qui ont analysé cette source avec beaucoup de soin, ont nié complétement la présence d'un principe sulfureux dans cette eau : Ahs, Dethier, Walter, Steuk, Limbourg, Levi, Dardonville, et M. Chevreul sont de la première opinion ; le docteur John Lucas et une foule d'autres sont d'une opinion contraire. De part et d'autre on a beaucoup disputé : chacun a apporté des preuves qui sont contradictoires les unes des autres, ce qui rend la question insoluble d'après ces renseignements.

Je dus apporter beaucoup de soin dans l'examen de cette eau, pour pouvoir asseoir un jugement basé sur les faits, et pour déterminer la cause de cette odeur et de cette saveur spéciales.

La plupart des réactifs se comportent avec cette source

comme avec les autres sources de Spa ; mais le papier imbibé d'acétate de plomb et le nitrate d'argent agissent tout autrement.

Lorsqu'on s'approche de la petite màsure en pierre, et qu'on met la tête dans l'intérieur, on sent évidemment une odeur spéciale, mais qui, sans être très prononcée, a de l'analogie avec celle de l'hydrogène sulfuré. La saveur de l'eau, indépendamment de celle qui se rapporte au fer et à l'acide carbonique, est légèrement sulfureuse et comme marécageuse. Cette saveur est même peu agréable.

J'ai placé dans la niche en pierre qui recouvre la source, des papiers blancs imbibés d'acétate de plomb, dont les uns plongeaient dans l'eau, les autres restaient à la surface, à plusieurs centimètres au-dessus de l'eau. Après une heure environ de séjour, les papiers avaient pris une teinte brunâtre manifeste, moins foncée dans celui qui était dans l'eau que dans celui qui était à la surface.

Cependant l'acétate de plomb précipite en blanc dans cette eau, parce que le papier imbibé d'acétate de plomb est beaucoup plus sensible pour reconnaître les principes sulfurés que l'acétate de plomb lui-même, comme je l'avais déjà constaté dans mes *Recherches sur les eaux des Pyrénées*: il est donc évident que cette source contient des traces d'un principe sulfuré, mais en si petite quantité, que ce n'est qu'avec des réactifs très sensibles qu'il y est appréciable ; c'est là ce qui a été cause de l'erreur des chimistes qui l'ont méconnu.

Le nitrate d'argent, versé dans cette eau, ne produit rien d'abord; mais lors même que l'on place la liqueur à l'abri du contact de la lumière, elle prend dans quelques minutes une teinte pourpre très prononcée. L'ad-

dition d'ammoniaque semble rendre la couleur plus intense, et détermine bientôt un précipité brunâtre qui permet à l'eau de reprendre sa transparence et sa limpidité, lorsque ce précipité est entièrement déposé.

Cette action du nitrate d'argent, qui n'avait été signalée par aucun auteur, me fit bientôt reconnaître dans cette source la présence d'une forte proportion d'acide crénique, combiné avec une portion de fer. L'expérience répétée plusieurs fois, produisit toujours les mêmes résultats.

Je voulus reconnaître la cause de la présence du principe sulfureé et de l'acide crénique dans cette source, qui d'ailleurs était semblable aux autres. Je fis quelques recherches sur la géologie des environs de la source, et je ne fus pas peu surpris de voir cette eau jaillir, non comme le Pouhon, dans la roche schisteuse, mais dans un véritable terrain tourbeux noirâtre, formé de la décomposition des végétaux.

Cette tourbe est même assez caractérisée pour qu'on l'emploie comme combustible dans ce pays.

Il me fut alors facile de voir que l'eau de la source de la Géronstère, de même nature d'abord que les autres sources de Spa, tant qu'elle était contenue dans la roche schisteuse, modifiait quelques-uns de ses principes, en passant pendant quelque temps dans un terrain tourbeux, qui décomposait une portion du sulfate de soude, qui se trouve naturellement dans cette eau, en absorbant une partie de son oxigène, et que le sulfure de sodium, résultant de cette décomposition, était à son tour modifié par l'acide carbonique de la source qui dégageait de l'hydrogène sulfuré; ce qui indique pourquoi le papier d'acétate de plomb est plus activement et plus promptement

bruni à la surface de l'eau, que dans l'eau elle-même. (Voir *Recherches sur les eaux des Pyrénées*, à l'article des Eaux sulfureuses accidentelles.)

La présence de l'acide crénique s'explique aussi facilement que celle de l'hydrogène sulfuré ; une eau contenant du carbonate de fer, qui passe à travers un terrain tourbeux en décomposition, s'empare de l'acide crénique que contient naturellement cette tourbe, ou en détermine la formation pour former du crénate de fer.

Le terrain tourbeux lui-même, qui est au-dessus du niveau supérieur de la source, contient du crénate de fer en petite quantité, comme on peut le voir, sous forme de flocon rougeâtre, dans la petite gouttière située au bas de la petite butte de terre qui entoure la source, à quelques pieds de la niche dans laquelle elle est contenue.

La source de la Sauvinière présente aussi des traces de crénate de fer, mais en beaucoup moins grande proportion que dans la Géronstère ; peut-être aussi cette source, dans les fortes chaleurs, contient-elle des traces d'hydrogène sulfuré.

Nous devons conclure de tous ces faits :

1°. Qu'il existe dans la source de la Géronstère des traces de sulfure de sodium qui passent rapidement à l'état d'acide sulfhydrique ; que cette présence s'explique facilement, mais que sa quantité est si petite, qu'il est douteux qu'elle puisse avoir une action marquée sur l'économie ;

2°. Qu'il existe dans cette eau, non-seulement du carbonate de fer, mais en même temps du crénate de fer, dont la présence s'explique aussi facilement, et qu'il se peut très bien que l'action active de cette source soit due à la présence du crénate de fer, cette substance étant plus facilement absorbée par l'économie que le carbonate de

fer. (On sait que dans ces derniers temps, des expérimentateurs habiles ont démontré que le lactate de fer, plus facilement absorbé par l'économie que les autres préparations de fer, était aussi plus actif.)

Des eaux de Schwalbach. — Les eaux de Schwalbach ou Langenschwalbach, situées dans le duché de Nassau, naissent dans une des branches du Taurus, cette petite chaîne, si riche en eaux minérales, qui est limitée par le Rhin, le Mein et la Lah.

Les eaux de Schwalbach ont beaucoup d'analogie avec les eaux de Spa; mais elles contiennent moins de fer et plus d'acide carbonique, ainsi que du carbonate de chaux et de magnésie. Elles sont intermédiaires et servent, pour ainsi dire, de transition aux eaux de Spa et de Selster.

Les principales sources de Schwalbach sont, en allant de l'est à l'ouest, dans la branche sud de la petite vallée où elles sourdent :

1°. La source Ehebrunnen, composée de deux filets;
2°. La source Paulin-Brunnen;
3°. La source Rosen-Brunnen;
4°. La source Wein-Brunnen, composée de deux filets.

Dans la branche nord :

5°. La source Obernen-Brunnen;
6°. La source Unternen-Brunnen;
7°. La source Stahl-Brunnen.

Dans la branche ouest :

8°. La source Linden-Brunnen;
9°. La source Brodel-Brunnen.

La température moyenne de ces sources est de 9°,50 c.

La saveur de ces sources, légèrement piquante avec un arrière-goût de fer peu marqué, est très agréable : l'une

d'elles a une saveur qui plaît tant, qu'elle lui a valu le nom de Wein-Brunnen (source de vin).

Toutes ces sources dégagent de l'acide carbonique, et l'une d'elles, le Brodel-Brunnen, en laisse échapper en si grande quantité, qu'elle ressemble à un torrent impétueux. Cependant cette source n'est qu'un assez mince filet d'eau, qui se perd bientôt dans les terres sans laisser la moindre trace.

J'ai recueilli le gaz qui se dégage spontanément du Stahl-Brunnen ; c'est de l'acide carbonique, mêlé à peine d'un millième d'azote.

L'eau dégage abondamment de l'acide carbonique par l'ébullition. 1000 centimètres cubes d'eau m'ont donné 1379 centimètres cubes à 15° cent.

La source Paulin-Brunnen a fourni à M. Kastner, célèbre chimiste, qui s'occupe avec activité de l'analyse des eaux minérales d'Allemagne, 39 pouces cubes d'acide carbonique pour une livre d'eau de 16 onces.

La source Stahl-Brunnen, qui jaillit dans une petite place qui était, il y a quelques années, une prairie humide et à terre noire, dont il reste encore des traces dans le voisinage, m'a fourni un peu de crénate de fer, et cette source, m'a dit un pharmacien du lieu, donne dans les fortes chaleurs de l'été des traces d'hydrogène sulfuré qui colorent, après un certain temps, un papier imbibé d'acétate de plomb, exposé au-dessus du bouillon de la source. Ici, comme à la Géronstère de Spa, les mêmes causes produisent les mêmes effets.

Nous verrons, dans d'autres sources de l'Allemagne et de la Suisse, le phénomène de sulfuration accidentelle devenir assez prédominant pour faire cesser toute espèce de doute sur la présence d'un principe sulfureux, même

ur avoir fait méconnaître la véritable nature des eaux ui présentent ce phénomène, et les avoir fait considérer tort comme des eaux sulfureuses naturelles.

Les sources ferrugineuses carbonatées que nous avons tudiées ne présentent dans leur réservoir aucune espèce le conferve, comme si le fer était un obstacle à l'existence de ces végétaux; il n'y existe non plus ni oscillaire, ni anabaines, tant que l'eau conserve tout son fer en dissolution; mais lorsque, après un certain parcours, la majeure partie du fer s'est précipitée, on trouve des zygnema de très petite dimension. J'en ai observé dans un vaste bassin, où se rendent les eaux des Tonnelets de Spa, et dans lequel se baignent les malades. Cette eau alors a perdu plus des trois quarts de son principe ferrugineux.

Les bassins ou réservoirs dans lesquels naissent les sources ne contiennent, dans la plupart, que du sesquioxide de fer hydraté, mêlé dans quelques-unes des crénate et apocrénate du même oxide, ainsi qu'on le voit dans la Géronstère de Spa.

Quand ensuite l'eau de ces sources a été s'accumuler dans une espèce de bourbier où elles se perdent, on y trouve divers animalcules, mais qui tiennent plus à la bourbe qu'à l'eau ferrugineuse.

DES EAUX FERRUGINEUSES CRÉNATÉES.

J'ai trouvé deux sources contenant du crénate de fer, dans deux localités où la nature de leur principe minéralisateur était inconnue : ces sources méritent de fixer l'attention, car leur présence dans les localités où elles existent peut servir à déterminer la nature et le mode de formation du prin-

cipe des eaux sulfureuses qui existent dans ces mêmes localités : c'est ainsi que nous en avons rencontré à Aix-la-Chapelle, à Borcette et à Aix en Savoie, comme nous en avons autrefois rencontré à Bagnères de Bigorre.

Source ferro-crénatée de Borcette. — Dans une prairie, au sud de Borcette et à cinq minutes de la ville, jaillit une source froide qui contraste par sa température et par ses principes constituants avec les autres sources de cette localité.

Cette source, après sa sortie de terre, est conduite par des tuyaux de fonte dans un puisard situé à côté d'un fossé dans une autre prairie, et de là par d'autres tuyaux dans un des établissements thermaux de Borcette. C'est dans ce puisard intermédiaire et dans l'établissement thermal que je l'ai examiné.

Dans ce puisard, elle contient très peu de substance saline : la noix de galle y développe une teinte vineuse ; elle ne paraît pas contenir plus de fer que la source du Tonnelet de Spa ; cependant sa saveur est plus forte, et je serais porté à penser que son action est plus énergique, parce que le fer est tenu en dissolution par l'acide crénique. On pourrait rendre la saveur de cette eau beaucoup plus agréable en la mêlant, au moment d'en faire usage, avec de l'eau gazeuse artificielle ou naturelle.

Le nitrate d'argent donne une belle teinte pourpre, même à l'abri du contact de la lumière ; l'ammoniaque, ajoutée à la liqueur, rend sa couleur plus foncée et détermine la formation d'un précipité brunâtre.

Cette source, la seule de cette nature à Borcette, associée à l'usage des autres sources de cette localité, peut rendre de très grands services.

On trouve dans le fond du puisard et sur ses bords,

un dépôt abondant de crénate de sesquioxide de fer, mêlé à de petits filaments d'une variété de zygnema et à quelques animalcules infusoires.

Source ferro-crénatée d'Aix-la-Chapelle. — Il existe, dans la rue du Théâtre, qui conduit d'Aix-la-Chapelle à Borcette, une source ferrugineuse qui contient aussi du crénate de fer, mais en moins grande quantité que dans la source de Borcette.

Source ferro-crénatée d'Aix en Savoie. — Lorsqu'on arrive de Genève, on trouve, à un quart d'heure d'Aix, sur le bord de la route, un petit moulin à farine, appartenant à M. d'Espine père. Sous la roue verticale qui donne l'impulsion aux meules existe une source ferrugineuse, dont on fait usage depuis quelque temps sans connaître la nature du principe qui tient le fer en dissolution.

Un examen attentif de cette source, fait en présence de M. d'Espine fils et de M.***, pharmacien à Chambéry, m'a fait voir que le fer était dissous par l'acide crénique.

Le nitrate d'argent donne à l'eau une teinte pourpre, à l'abri du contact de la lumière, et cette teinte devient plus intense par l'addition d'ammoniaque qui finit par y déterminer un précipité.

Il existe dans un petit chemin de traverse, à quelques pas du moulin, deux ou trois petites sources de même nature, qui naissent dans un terrain humide, rempli de joncs; mais ces sources sont un peu moins riches en crénate de fer que celles qui naissent sous le moulin. Toutes ces sources méritent des analyses spéciales.

Nous verrons plus loin qu'il existe un certain rapport dans une même localité, entre la présence des sources ferrugineuses crénatées et des sources accidentellement sul-

furées; comme si la cause qui produit la formation de l'acide crénique dans un terrain était capable de produire la désoxigénation des sulfates pour les convertir en sulfures.

Quelquefois l'acide crénique et le principe sulfuré existent dans les mêmes sources, comme à Spa et à Schwalbach; d'autres fois ils paraissent prédominer dans des sources différentes, comme à Borcette, Aix-la-Chapelle, Aix en Savoie : cependant ces sources mêmes en retiennent en général des traces. Aussi, lorsque dans le résidu de l'évaporation d'une eau sulfureuse accidentelle se trouve une matière organique azotée, doit-on plutôt la considérer comme de l'acide crénique que comme de la barégine.

DES EAUX CHLORO-NATREUSES.

Je donne ce nom à des sources dont les principes dominants sont le chlorure de sodium et le carbonate de soude, et dans lesquelles l'acide carbonique libre n'existe pas en assez grande quantité pour donner à l'eau une saveur ou une réaction acide : telles sont les eaux de Borcette et de Wiesbaden, ainsi que les eaux d'Aix-la-Chapelle; mais ces dernières, aussi bien que quelques sources de Borcette, deviennent accidentellement sulfurées.

Sources chloro-natreuses de Borcette et d'Aix-la-Chapelle naturelles ou accidentellement sulfurées. — Tous les livres qui parlent des eaux d'Aix-la-Chapelle traitent accessoirement des eaux de Borcette, mais semblent n'accorder à ces dernières sources que très peu d'importance. Contrairement à l'opinion reçue, je traiterai d'abord des eaux de Borcette, que je considère comme les principales;

puis je parlerai des eaux d'Aix-la-Chapelle, comme accessoires.

J'espère justifier bientôt cette manière d'envisager ces eaux, quoiqu'elle soit en opposition avec l'opinion de tous les siècles, depuis Charlemagne jusqu'à nous.

Avant d'entrer dans la description des sources, il est important de donner un aperçu rapide des terrains dans lesquels sourdent les eaux de Borcette et d'Aix-la-Chapelle.

Aix et Borcette, qui ne sont éloignés que de douze à quinze cents mètres, et qui doivent être considérés par le géologue et le chimiste comme une même localité, sont situés dans un bassin de formation secondaire, ainsi que le témoignent la nature des terres et les coquilles nombreuses qu'on y rencontre.

Les pierres qu'on y voit sont des calcaires mêlés de schiste argileux, coupé de veines de houille et de lignite, recouvertes d'une espèce d'humus, résultant des détritus de plantes marécageuses, dont on trouve encore des traces dans les nombreux marais qui s'observent aux environs d'Aix-la-Chapelle et de Borcette.

Eaux de Borcette. — Borcette est située au sud d'Aix-la-Chapelle, dans un point plus culminant que cette dernière ville. Cette circonstance est importante à noter, car nous verrons les eaux chloro-natreuses de Borcette devenir d'autant plus sulfureuses, qu'elles naissent dans un point plus déclive et plus éloigné du lieu où sourdent les sources principales les plus chaudes et les plus chargées de principes fixes.

Les principales sources de Borcette ont une température très élevée; les plus chaudes marquent de 62° à 68° centigrades, ce sont : la source dite la plus chaude, la source

du bain de l'Épée, de l'Écrevisse, du Moulin d'or, du Kochbrunnen, etc.

Ces sources sont purement salines chlorurées, sans traces de principes sulfureux : ce ne sont que celles qui sont plus froides qui prennent ce caractère.

Le papier bleu de tournesol n'y éprouve aucun changement; le papier rougi par un acide est ramené au bleu dans quelques minutes.

Le papier d'acétate de plomb y reste blanc.

L'acide nitrique en dégage un grand nombre de bulles gazeuses, qui ont été reconnues être de l'acide carbonique : la simple agitation de l'eau avec une baguette ne dégage aucune des bulles gazeuses.

L'ammoniaque et la potasse y produisent un léger louche.

Une petite quantité d'eau de chaux forme un nuage blanc, qui disparaît bientôt. Une plus grande quantité forme un précipité blanc grenu, adhérent aux parois du vase, soluble avec effervescence dans les acides.

Cette action de l'eau de chaux semblerait indiquer une certaine quantité d'acide carbonique libre : il n'en est rien cependant, comme nous le verrons par l'ébullition.

Le nitrate d'argent forme un précipité blanc caillebotté, qui devient violet à la lumière seulement, et qui est complétement soluble dans l'ammoniaque.

Le nitrate de plomb forme un précipité blanc abondant.

Le chlorure de barium donne un précipité blanc abondant, qui est légèrement diminué par l'acide nitrique, qui en dissout un partie avec effervescence.

L'oxalate d'ammoniaque donne une teinte louche.

L'ébullition longtemps prolongée ne dégage qu'une bulle de gaz, qui est en grande partie de l'azote, avec des

traces d'acide carbonique et d'oxigène, équivalant en tout au millième environ du volume de l'eau.

Le gaz dégagé spontanément du Kochbrunnen, par bulles assez grosses, et qui se renouvellent assez souvent, est formé sur cent volumes, ci.............. 100,

Acide carbonique......................	30,50
Oxigène............................	1,10
Azote..............................	68,40

Si ces eaux contiennent du bicarbonate de soude, dans le sein de la terre, elles n'en contiennent plus dès qu'elles apparaissent à la surface du sol; alors elles contiennent une grande quantité de chlorure de sodium, du carbonate neutre de soude, du sulfate de soude et des carbonates de chaux et de magnésie; elles contiennent aussi, d'après M. Monheim, pharmacien distingué d'Aix-la-Chapelle, qui a fait une récente analyse de ces sources, du phosphate de soude et de lithine, ainsi que du fluorure de calcium.

Ces sources ont une saveur salée, suivie d'un arrière-goût alcalin; ce qui leur donne une certaine ressemblance avec la saveur d'un bouillon de poulet léger.

Une source qui passe dans l'hôtel de la cuisine des bains de la Rose, situé à l'entrée de Borcette, à 100 mètres environ des sources principales, d'une température de 64° centigr., c'est-à-dire 5 à 6° de moins que les sources les plus chaudes, devient légèrement sulfureuse en été, m'a affirmé le propriétaire. Au milieu de l'été même elle est assez sulfureuse pour ne pourvoir y laver l'argenterie sans crainte de la voir noircir. Quand je suis passé à Borcette, dans le mois de mai 1839, cette source n'offrait aucune trace de principe sulfureux.

A 120 mètres environ de la source de la Rose, et à 200 mètres des sources principales, existe une source

transformée en buvette, et qui porte le nom de source des Buveurs. Cette source, qui ne marque que 58° cent., 6° de moins que la source de la Rose, 10 ou 12° de moins que les sources principales, située dans un point plus déclive que la source de la Rose, est légèrement sulfureuse dans tous les temps de l'année. Elle sort à côté d'une prairie formée d'une terre noirâtre ; elle contient les mêmes éléments, sauf la quantité de principe sulfureux qui s'y trouve constamment et en plus forte proportion.

En suivant la même direction, et en descendant toujours, on trouve à 6 ou 700 mètres de la source de la Rose, près d'un fossé, à côté d'une prairie humide et marécageuse, dans laquelle existe un grand lac d'eau froide, à laquelle viennent se mêler une grande partie des eaux des sources de Borcette, une source nommée Pochen-Brunnen, qui ne marque plus que 39° centig. de température, c'est-à-dire 20° de moins que la source des Buveurs, et 30° de moins que les sources principales.

Cette source est la plus sulfureuse des sources de Borcette ; elle est même plus sulfureuse qu'aucune des sources d'Aix-la-Chapelle, y compris celle de l'Empereur. Elle mérite de fixer un instant notre attention.

Elle contient les mêmes principes que les sources précédentes, à quelques exceptions près.

Le gaz dégagé spontanément contient sur 100 volumes, ci.............................. 100

Hydrogène sulfuré..................	1
Acide carbonique..................	12
Azote............................	87

Nous voyons que dans ce gaz l'oxigène qui existait dans les sources qui n'étaient pas encore sulfureuses a disparu et a été remplacé par de l'hydrogène sulfuré.

Le gaz dégagé par l'ébullition est beaucoup plus abondant que celui qui se dégageait des sources principales. 1000 centimètres cubes en ont dégagé plus de 20 cent. Ce gaz est formé sur cent parties, ci......... 100

Hydrogène sulfuré....................	2
Acide carbonique.....................	18
Azote...............................	80

Nous voyons que cette source dégage par l'ébullition une plus grande quantité d'acide carbonique que les sources principales, et que l'oxigène a complétement disparu par la formation de l'acide carbonique, et a été remplacé par de l'hydrogène sulfuré. Il est facile d'expliquer ces changements :

Les sources principales, qui ne contiennent aucune trace de principe sulfureux, contiennent de l'oxigène avec l'azote, et des traces à peine appréciables d'acide carbonique; mais ces eaux contiennent en même temps une certaine proportion de sulfate de soude.

Ces sources, en passant à travers des terres contenant des matières organiques en décomposition, laissent modifier le sulfate de soude. L'oxigène de ce sulfate se porte sur la matière organique pour s'emparer du carbone, et forme de l'acide carbonique, qui se trouve alors dans l'eau en plus grande proportion; le sulfate désoxigéné se trouve transformé en sulfure, dont une partie absorbe l'oxigène qui existait dans l'eau, pour former de l'hyposulfite de soude, ce qui fait disparaître complétement l'oxigène. Une autre portion du sulfure est décomposée par l'acide carbonique, qui dégage de l'hydrogène sulfuré qui s'échappe de l'eau par l'action de l'ébullition ou par dégagement spontané.

Nous observerons que la permanence du principe sul-

fureux et sa quantité ont été constamment en augmentant, à mesure que la source sortait dans un point plus déclive et plus éloigné des sources principales, à mesure qu'elle était plus refroidie, en parcourant un plus grand espace de terre contenant des matières organiques en décomposition.

Nous sommes donc autorisés à admettre que les sources sulfureuses de Borcette sont des sources sulfureuses accidentelles.

Nous voyons, comme dernière preuve, que le sulfate de soude diminue à mesure que le sulfure de sodium augmente, comme les réactifs le font voir, et comme cela résulte de l'analyse même de M. Monheim, qui porte le sulfate de soude du Kochbrunnen, une des sources principales non sulfureuses, à 0,38405
tandis qu'il ne le porte qu'à............. 0,35893
dans le Pochenbrunnen, la source la plus sulfureuse ci-dessus indiquée.

Un des caractères, aussi des plus remarquables des eaux sulfureuses accidentelles, c'est que dans chaque localité, c'est en général la source la plus froide qui est la plus sulfureuse, tandis que j'ai démontré que les eaux sulfureuses naturelles des Pyrénées étaient d'autant plus chaudes qu'elles étaient plus sulfureuses dans chaque localité.

Nous avons vu plus haut qu'il existe à Borcette, comme dernier caractère de la nature des eaux sulfureuses accidentelles, une source ferrugineuse crénatée, dont nous avons signalé la coïncidence avec cette espèce de sources.

Eaux d'Aix-la-Chapelle, chloro-natreuses, accidentellement sulfurées. — Les sources d'Aix-la-Chapelle sont divisées en sources supérieures et en sources inférieures.

Les sources supérieures sont considérées comme les plus sulfureuses, ce sont : 1° celle de l'Empereur, qui alimente le bain de l'Empereur, le bain Neuf et la reine de Hongrie, ainsi que la nouvelle Buvette, où elle parvient après un parcours de 300 mètres dans des tuyaux de plomb; 2° celle du Bûchel, qui fournit au bain de l'Empereur et au bain Neuf; 3° la source de Sainte-Quirain, près du bain de ce nom.

Les sources basses ou inférieures sont : 1° celle du bain des Roses; 2° la source à boire de Saint-Corneille et la source du bain de Saint-Corneille. Il en existe d'autres peu usitées.

La source de l'Empereur, qui marque 55° c. à son point d'émergence, ne marque plus que 49°,70 c. à la Buvette : elle a perdu près de 8° c. dans son parcours dans les tuyaux de plomb; elle a perdu aussi une portion de son principe sulfureux.

Les sources sulfureuses d'Aix-la-Chapelle, la source de l'Empereur et toutes les sources supérieures aussi bien que les sources inférieures ont la même composition que les sources de Borcette; elles contiennent par conséquent du chlorure de sodium, du sulfate de soude, du carbonate de soude, des carbonates de chaux et de magnésie, et, d'après M. Monheim, des phosphates et des fluorures, à peu près dans les mêmes proportions que les principales sources de Borcette; de plus elles contiennent du sulfure de sodium et de l'hydrogène sulfuré, comme quelques-unes des sources de Borcette.

D'après M. Monheim, et d'après l'opinion reçue, les sources supérieures seraient bien plus sulfureuses que les sources inférieures; mais je suis loin de me ranger à cet avis.

Si nous nous en rapportons aux analyses faites par M. Monheim, pharmacien d'Aix-la-Chapelle, la source de l'Empereur serait une des plus sulfureuses de l'Europe. Elle serait même plus sulfureuse qu'aucune source des Pyrénées, car il porte le sulfure de sodium et l'hydrogène sulfuré de cette source à 0gr,08070, tandis que la grotte supérieure de Luchon, aujourd'hui la source Bayen, la plus sulfureuse des Pyrénées, d'après mes expériences, n'aurait par litre que 0gr,06010 de sulfhydrate; ce qui établirait que la source de la grotte de Luchon ne contient que les trois quarts du principe sulfureux de l'eau de la source de l'Empereur.

D'après mes expériences, au contraire, la source de l'Empereur serait très peu sulfureuse, et ne contiendrait que la cinquième ou sixième partie du principe sulfureux de la grotte de Bagnères de Luchon, c'est-à-dire 8 fois moins que ne lui ait attribué M. Monheim, ou 0gr,01100 environ.

D'un autre côté, il est démontré pour moi que les sources basses d'Aix-la-Chapelle sont un peu plus sulfureuses que les sources hautes; mais les unes et les autres sont moins sulfureuses que la source du Pochenbrunnen de Borcette.

Cette dernière source, qui se perd sans être utilisée, pourrait être employée, en tant que sulfureuse, avec plus d'avantage que les eaux d'Aix-la-Chapelle, car sa température, qui est très basse, n'aurait presque pas besoin d'eau froide pour être utilisée, tandis que la source de l'Empereur, qui est très chaude, a besoin de la moitié de son volume d'eau froide pour être employée en bains; ce qui réduit son principe sulfureux à rien ou presque rien dans le bain, comme je vais le démontrer.

Je crois que la différence qui existe entre les résultats obtenus par M. Monheim et par moi, tient au mode vicieux d'expérimentation employé par M. Monheim.

Pour obtenir le principe sulfureux et constater sa quantité, M. Monheim emploie l'acétate de cuivre, qui précipite en brun très clair, presque noisette, et qui forme un dépôt de très peu de sulfure de cuivre et de beaucoup d'oxide et de carbonate de cuivre. Après le dépôt complet du précipité, il décante la liqueur et traite par l'acide acétique pour dissoudre le carbonate et l'oxide de cuivre; puis il dessèche le résidu qui, pour lui, est du sulfure de cuivre pur, dont il évalue la quantité par le poids, et par le calcul il en déduit le sulfure de sodium.

Je ne sais si M. Monheim a pu dissoudre par ce procédé tout l'oxide et le carbonate de cuivre; j'en doute par les résultats qu'il a obtenus. D'un autre côté, le sulfure de cuivre, exposé à une chaleur élevée, s'oxide, ce qui augmente de beaucoup le poids réel.

Je voulus essayer plusieurs procédés pour évaluer la quantité de principe sulfureux d'une manière approximative, mais suffisante pour moi :

Je traitai par le nitrate de plomb, et j'obtins un précipité médiocrement abondant de couleur noisette (s'il eût été de sulfure de plomb pur, le précipité aurait été noir); cette couleur me fit voir d'abord qu'il s'était peu formé de sulfure de plomb.

Je traitai par le nitrate d'argent avec excès d'ammoniaque pour dissoudre les chlorures; j'obtins une légère couleur fauve, mais pas de précipité subit; seulement, après plusieurs heures, j'obtins un précipité moins abondant que dans aucune eau des Pyrénées.

Je traitai enfin par un excès d'acide arsénieux avec ad-

dition d'acide hydro-chlorique, sans obtenir presque de précipité.

Quoique l'acide arsénieux soit un mauvais réactif pour juger la quantité absolue d'un principe sulfureux, il était ici d'un grand secours, avec l'addition d'acide hydro-chlorique, puisqu'il ne devait précipiter que le principe sulfureux.

D'où je conclus que malgré l'opinion reçue, la source de l'Empereur est très peu sulfureuse, et que c'est par une erreur d'analyse qu'on en avait jugé autrement.

Je ne me contentai pas d'examiner le principe sulfureux à la source; je voulus connaître la quantité qui restait dans l'eau lorsqu'on en avait préparé un bain.

Je fis préparer dans la baignoire la plus près de la source (dans la baignoire, dite de l'Empereur, d'une forme octogone, à côté de laquelle naît la source de l'Empereur, sous le parquet d'un joli cabinet qui précède cette baignoire), un bain à la température de 35° cent. ou 28° Réaumur; je me mis aussitôt dans le bain, et, ouvrant ma caisse de réactifs, je procédai immédiatement à diverses expériences : mais il me fut impossible de trouver dans cette eau la moindre trace de principe sulfureux.

Le nitrate de plomb donne un précipité blanc.

Le nitrate d'argent précipite en blanc, et le précipité reste blanc, à l'abri du contact de la lumière. Ce précipité est complétement dissous par l'ammoniaque, et la liqueur reste incolore.

Le papier imbibé d'acétate de plomb, si sensible pour reconnaître la moindre trace de principe sulfureux, et qui donna des résultats si évidents à la source de la Géronstère de Spa, plongé dans cette eau pendant plus de trois quarts d'heure, reste complétement blanc.

L'acide arsénieux, avec addition d'acide hydro-chlorique, ne donne ni précipité ni teinte jaune.

Il est donc évident que la source de l'Empereur est si peu sulfureuse, que la simple chute de l'eau dans la baignoire lui fait perdre tout ce principe, et que l'eau de cette source qui, d'ailleurs, est analogue aux sources de Borcette, redevient dans le bain une simple source salée chloro-natreuse, comme elle était à son origine, avant d'avoir contracté un peu de sulfure par son passage à travers des matières organiques.

Il faut observer que l'atmosphère qui est au-dessus de l'eau du bain, contient des traces de gaz sulfhydrique, qui s'y dégage par la chute de l'eau, car le papier d'acétate de plomb qui séjourne quelque temps dans cette atmosphère, y brunit légèrement.

Nous devons conclure de ces faits, et la conclusion est rigoureuse, qu'on ne prend pas de bains sulfureux à Aix-la-Chapelle; car puisque la baignoire la plus rapprochée de la source n'a déjà plus de principe sulfureux, en tombant dans la baignoire, à plus forte raison les bains les plus éloignés du point d'émergence de cette source ne doivent-ils pas en contenir.

Il semble, quand on voit le griffon de la source de l'Empereur, que ce que je dis est un paradoxe : en effet, quand on examine le trou situé à côté du griffon par où sort la vapeur destinée aux douches et bains de vapeur, on le voit tapissé d'une énorme quantité de soufre sublimé pulvérulent très pur, et qui se renouvelle facilement quand on l'enlève. Mais c'est précisément parce que ce principe sulfureux se dégage rapidement, qu'il n'en existe plus quand l'eau est dans la baignoire; puis, si l'on considère l'énorme quantité d'eau qui passe sous ce trou, on est

peu étonné de ce résultat. Ne sait-on pas aussi qu'il ne faut pas toujours juger du feu par la fumée? Ils sont souvent en raison inverse.

On dit qu'il existe aussi de grandes quantités de soufre, déposées sous la plaque qui recouvre le griffon même de la source, dans le cabinet qui précède le bain de l'Empereur. Je demandai à la voir, mais on me répondit que cette plaque ne s'ouvrait que pour les *têtes couronnées* (en Allemagne on les compte par douzaines), et je n'étais qu'un pauvre chimiste cherchant la vérité; la plaque resta close pour moi.

A Dieu ne plaise que l'on puisse supposer que parce que je démontre que les eaux sulfureuses d'Aix-la-Chapelle sont des eaux sulfureuses accidentelles peu sulfurées à la source, et nullement sulfureuses dans le bain, je veuille prétendre qu'elles ne sont pas utiles! Loin de moi une pareille pensée : je considère ces eaux, au contraire, comme très remarquables, et je suis persuadé qu'elles produisent de très bons effets : seulement il ne faut pas les prescrire pour des bains sulfureux.

L'eau de la Buvette d'Aix-la-Chapelle est encore légèrement sulfurée lorsqu'on la boit, car elle n'est pas tombée par une grande chute, et n'a pas séjourné au contact de l'air.

Il serait peut-être possible de conserver quelque portion de principe sulfureux dans les bains, en faisant arriver, comme je l'ai proposé depuis longtemps dans les Pyrénées, l'eau dans la baignoire par la partie inférieure et latérale; en couvrant les baignoires, et en faisant le mélange avec l'eau froide dans un tuyau commun avant qu'elle arrivât dans la baignoire. On éviterait alors ce brassage, au moyen

d'un ringard, qui renouvelle les surfaces, et altère le principe sulfureux, déjà en si petite quantité.

Dans les eaux sulfureuses d'Aix-la-Chapelle, le gaz qui se dégage de l'eau par l'ébullition contient, comme dans les eaux sulfureuses de Borcette, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide carbonique et de l'azote, sans trace d'oxigène.

Nous avons vu aussi que les sources basses, qui sont moins chaudes, et qui sortent dans un point plus éloigné des sources de Borcette que les sources supérieures, sont un peu plus sulfureuses.

D'un autre côté, nous avons signalé dans Aix-la-Chapelle une source ferrugineuse crénatée, qui finit d'établir le rapprochement entre les sources sulfureuses de Borcette et les sources sulfureuses d'Aix-la-Chapelle; par conséquent, ce que nous avons dit des premières doit aussi s'appliquer aux dernières.

La *Pl. I* fera mieux comprendre l'analogie qui existe entre elles, et servira à établir leur nature.

Des eaux chloro-natreuses de Wiesbade. — Les eaux de Wiesbade, sur lesquelles je donnerai de plus longs détails quand je traiterai des faits spéciaux, n'offrent rien de bien remarquable qui n'ait été déjà signalé.

Ces eaux ont beaucoup de rapport avec les sources de Borcette non sulfureuses, mais elles sont plus riches en carbonate de soude et en acide carbonique.

Les eaux de Wiesbade sont appelées, je crois, à un grand développement qui est secondé par les efforts continus du souverain de Nassau, qui regarde avec raison les eaux minérales de son duché comme un des plus beaux fleurons de sa couronne.

DES EAUX CHLORO-IODO-BROMÉES.

Je donne ce nom à des eaux dans lesquelles le chlorure de sodium, ainsi que l'iode et le brome, prédominent assez pour leur donner des propriétés spéciales.

Eaux de Kreusnach. — Kreusnach est situé à deux lieues de Bingen, sur les bords de la Nah, dans un joli vallon d'une lieue de long sur un quart de lieue de large, qui se prolonge, après s'être rétréci, jusqu'au rocher de Munster.

La partie du vallon qui s'étend des bains de Kreusnach jusqu'à Munster et au-delà, est formée par un porphyre d'un gris rougeâtre, auquel est superposé et succède le grès rouge, à partir des bains de Kreusnach.

Les sources sont fortement salées et sont exploitées depuis longtemps dans des bâtiments de graduation, pour faire du sel commun (chlorure de sodium). Nous dirons plus loin, en parlant de l'eau-mère, qui est employé avec un grand succès en bains, en mélange avec cette eau, comment se fait l'extraction du sel.

Ces sources sont situées en partie dans la petite ville de Kreusnach, en partie dans le petit hameau de Munster, à une demi-heure de Kreusnach, et dans les points intermédiaires.

Toutes ces sources sortent du porphyre ou du point de jonction du porphyre avec le grès rouge. Aucune ne sort du grès rouge lui-même.

Leur température, qui va toujours en diminuant, du porphyre en allant vers le grès rouge, s'élève de 11° à 29° centigrades.

Indépendamment des autres substances, ces sources contiennent une certaine proportion de fer, qui est d'autant

lus considérable qu'on se rapproche du grès rouge. La ource qui en contient le plus est la source qui naît au nilieu du lit de la Nah, à la jonction du porphyre et du grès rouge. La source qui en contient le moins est la Buvette, qui sort près des rochers de Munster; car tandis que la poudre de noix de galle colore l'eau de la première source en rouge violacé, elle donne à peine une teinte rosée à la seconde.

Le fer est tenu en dissolution, en grande partie à l'état de crénate, qu'un auteur qui vient de faire l'analyse de ces eaux a très bien apprécié et a désigné sous le nom de *termate* de fer, ne connaissant pas sans doute les travaux qui avaient été faits sur l'acide crénique et les eaux crénatées; mais je me suis assuré dans les dépôts qui se forment abondamment dans les conduits où passe l'eau, pour se sursaturer de chlorure de sodium par l'évaporation, que ce dépôt était formé en partie de crénate de sesquioxide de fer et de crénate de chaux.

L'action des réactifs sur les eaux de Kreusnach diffère, sous certains rapports, de celle observée dans les autres eaux d'Allemagne : le papier bleu de tournesol, et le papier de tournesol rougi par un acide, n'éprouvent dans ces eaux aucune modification; ce qui indique une parfaite neutralité. Ce phénomène est assez rare, car presque toutes les eaux que j'ai visitées ont une réaction acide ou alcaline. Nous verrons plus loin que l'eau-mère offre la même neutralité.

Le papier blanc d'acétate de plomb n'y éprouve rien; l'acide nitrique et hydro-chlorique dégage quelques bulles gazeuses d'acide carbonique, sans troubler l'eau.

L'acide sulfurique dégage aussi des bulles gazeuses, mais altère fortement la transparence de l'eau, et finit par for-

mer un précipité blanc grenu, insoluble dans les acides; ce qui tient à la formation d'une certaine quantité de sulfate de chaux, résultant de la décomposition d'un chlorure et d'un bromure de calcium. Ce phénomène, qui s'observe aussi dans l'eau-mère, n'a été observé par moi dans aucune autre source, soit de France, soit d'Allemagne.

La potasse et l'ammoniaque donnent un précipité blanc, floconneux, plus abondant par la potasse que par l'ammoniaque, soluble sans effervescence; ce qui dénote la présence d'une certaine quantité de chaux et de magnésie.

L'eau de chaux en petite quantité donne un nuage qui disparaît promptement; une plus grande quantité forme un précipité blanc, moitié grenu, moitié floconneux, soluble avec une légère effervescence par les acides; mais l'effervescence n'est pas en rapport avec le précipité. L'action de l'eau de chaux dénote la présence déjà signalée d'une petite quantité d'acide carbonique libre.

Le chlorure de barium ne produit qu'une teinte à peine opaline, que l'acide nitrique fait disparaître presque en totalité; ce qui dénote à peine des traces appréciables de sulfate. Il est très rare de voir une eau, surtout une eau salée, ne pas contenir des proportions plus considérables de sulfate.

Le nitrate d'argent forme un précipité blanc abondant, qui devient violacé au contact de la lumière; l'ammoniaque le dissout presque en totalité; cependant l'eau reste louche, et il se dépose bientôt un précipité grenu, d'un médiocre volume.

L'action du nitrate d'argent fait déjà soupçonner la présence de l'iode, que nous constaterons plus loin.

L'oxalate d'ammoniaque donne un nuage blanc laiteux très abondant, qui dénote une forte proportion de bro-

mure et de chlorure de calcium, puisqu'il existe à peine des carbonates et des sulfates.

La râclure de noix de galle, par sa teinte vineuse, et le prussiate de potasse, par sa teinte rosée, dénotent une assez forte proportion de fer.

L'amidon, aidé de l'action du chlore et de l'acide sulfurique, a donné une couleur bleue évidente, qui démontre la présence de l'iode dans cette eau, que l'action du nitrate d'argent, aidée de l'ammoniaque, avait fait soupçonner.

Nous verrons par l'étude des eaux-mères qu'il existe aussi dans cette eau une forte proportion de brome.

De l'eau-mère ou Mutterlauge. — L'eau-mère des salines de Kreusnach et de Munster est de la liqueur qui reste lorsqu'on a retiré dans les bâtiments de graduation, par l'évaporation spontanée d'abord, et par l'évaporation dans des chaudières chauffées ensuite, la plus grande partie du sel commun qu'elles contenaient.

Le climat de Kreusnach n'est ni assez chaud pour obtenir en été le sel par une simple évaporation spontanée, ni assez froid pour en obtenir en hiver la concentration par la congélation d'une portion de cette eau; ce qui en opère très bien le départ. La température y est douce, et l'on est obligé d'user des moyens employés dans les climats tempérés.

On fait monter l'eau salée, par le moyen de pompes mues par un courant de la Nah, jusqu'à la partie la plus élevée de vastes hangars remplis de fagots d'épines: l'eau se divise indéfiniment, et tombant goutte à goutte, se concentre par l'évaporation, à mesure qu'elle descend dans la partie la plus déclive, où elle est reçue dans de vastes réservoirs d'où elle est remontée six à sept fois jusqu'à concen-

nent subitement une teinte brune très foncée aux pièces d'argent décapées qu'on y expose.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie une de ces pièces, qui contient une couche assez épaisse de bromure d'argent; car ces vapeurs sont évidemment des vapeurs de brome, reconnaissables à leur couleur et à leur odeur spéciales.

L'eau-mère s'emploie en bains, mêlée à l'eau de Kreusnach, à la dose de 10, 20, 30, 40 et même 100 litres par bain, sans accident, et souvent avec des résultats très remarquables, dans les anciennes affections scrofuleuses, les vieux ulcères, les vieilles plaies, etc. Le docteur Prigre, qui les a mises en vogue en les faisant mieux connaître, les administre avec beaucoup d'habileté; il m'a rapporté des faits de guérison que je citerai dans mon travail spécial, et qu'on obtiendrait difficilement par tout autre moyen.

Lorsque l'eau-mère n'est pas employée en bains sur les lieux, elle est concentrée jusqu'à siccité pour être expédiée au loin, soit pour en retirer le brome et l'iode, soit pour servir à la préparation de bains.

Je donnerai ailleurs l'analyse exacte de l'eau-mère et des eaux de Kreusnach et de Munster. Je puis, en attendant, affirmer que les eaux de Kreusnach sont celles qui contiennent le plus d'iode, et surtout de brome parmi celles que j'ai visitées, et je ne doute pas qu'elles ne deviennent, quand elles seront plus connues, une grande ressource en thérapeutique dans beaucoup d'affections chroniques.

Il serait à desirer que l'on pût trouver en France, où la découverte du brome et de l'iode a été faite, des sources analogues. Peut-être en rencontrerait-on dans les salines

de l'est ou dans les environs de Salies en Béarn. On devrait faire faire des recherches dans ce but.

J'ai trouvé, dans les bassins où descend l'eau de graduation, de grands amas de zignema d'un très grand diamètre.

Sur ces conferves sont implantés des groupes de bacillaires analogues à celles que j'avais trouvées attachées au scytosiphon de la source salée de Salies, que j'avais indiquées à tort comme des rudiments du scytosiphon.

J'ai trouvé dans une espèce de lac salé, à Munster, des oscillaires et une infusion polymorphe.

DES EAUX CHLORO-NATRO-GAZEUSES.

Je distingue sous ce titre des eaux analogues, pour la plupart de leurs principes, aux eaux de Borcette et de Wiesbade, mais qui, en outre, contiennent en dissolution une proportion d'acide carbonique assez forte pour leur donner une saveur et une réaction acides.

Des eaux de Soden. — Soden est un petit village à trois lieues de Francfort, dans le duché de Nassau, du sol duquel sourdent vingt-quatre ou vingt-cinq sources qui ne varient entre elles que par la proportion de leurs principes.

Ces sources, désignées par des numéros d'ordre depuis 1 jusqu'à 23, puis 6 A, 6 B, 6 C, sont d'une température qui varie de 12° à 24° centig. Toutes ces sources dégagent abondamment du gaz, qui produit un bouillonnement continu : elles sont limpides, incolores et inodores.

Leur saveur, d'abord piquante et légèrement salée, laisse un arrière-goût alcalin mêlé d'un goût de fer peu prononcé.

La source n° 6 C est plus salée que les autres, et offre une certaine ressemblance avec les eaux de Kreusnach, à la quantité d'acide carbonique près, et je ne serais pas étonné que cette source contînt une certaine quantité de brome et d'iode, ce que le peu de temps que j'ai passé à Soden ne m'a pas permis de vérifier.

Le papier bleu de tournesol est rougi : l'exposition à l'air lui rend sa couleur bleue.

Le papier rougi n'éprouve aucun changement dans l'eau naturelle; mais si l'eau a bouilli ou si elle reste longtemps exposée à l'air, elle le ramène au bleu. 1000 cent. cubes d'eau donnent 576 cent. cubes d'acide carbonique.

Lorsque l'ébullition a chassé tout l'acide carbonique, la saveur de cette eau est analogue à celle des eaux de Borcette; l'acide nitrique en dégage encore beaucoup de gaz; il semble même que certaines sources qui sourdent dans des prairies humides répandent une légère odeur sulfureuse et ont la même saveur, qui semble plus marquée après l'expulsion de l'acide carbonique, comme toutes les eaux qui contiennent un sulfate et qui sourdent dans ces circonstances.

Je crois que ces sources, quand elles seront mieux connues, jouiront d'une grande réputation.

Des eaux de Conthral. — Conthral est à deux lieues de Soden; on y remarque trois sources, dont la principale, la Buvette (Trinkoder), offre une température de 14° centigrades, l'air ambiant marquant 24°.

Cette source, presqu'en tout analogue à certaines sources de Soden, contient cependant une plus grande quantité d'acide carbonique et de chlorure de sodium, que la plupart d'entre elles.

1000 cent. cub. d'eau m'ont fourni 1080 cent. cub. d'acide carbonique, à la température ambiante.

Sa saveur piquante et assez fortement salée est suivie d'une arrière-goût atramentaire.

Un médecin de Conthral, propriétaire d'une des sources, utilise l'acide carbonique qui se dégage spontanément pour le faire déglutir dans certaines affections chroniques de l'estomac, ou pour donner des bains, en plongeant les malades dans une baignoire hermétiquement fermée (la tête seulement dehors), dans laquelle il dirige un courant d'acide carbonique.

Ce médecin prétend obtenir de très bons résultats de cette double action de l'acide carbonique.

DES EAUX NATRO-GAZEUSES.

Les eaux natro-gazeuses se distinguent par une saveur acidule mêlée d'un arrière-goût natreux. Telles sont les eaux d'Ems et de Selster.

Des eaux de Selster. — L'eau de Selster est la plus gazeuse de toutes les sources d'Europe : l'usage considérable qu'on en fait l'a assez répandue pour que je n'insiste pas sur ses propriétés, qui sont généralement connues, et dans lesquelles je n'ai rien trouvé de particulier à signaler.

Des eaux d'Ems. — Ems est situé dans un joli petit vallon, sur les bords de la Lah. Ce village, formé d'une seule rue, commence par des chaumières et finit presque par des palais. Jamais peut-être le développement d'une localité par les eaux thermales ne s'est fait mieux sentir qu'ici : naguère, partout la misère; aujourd'hui, partout la prospérité.

Les eaux d'Ems ne sont bien connues que depuis quel-

ques années ; mais leur réputation, justement méritée, s'accroît avec une grande rapidité.

Ces eaux dégagent abondamment de l'acide carbonique, et quand on se promène sur une terrasse qui borde la Lah, on voit dans le lit de la rivière de nombreuses bulles de gaz qui s'échappent des sources qui s'y perdent. Il existe même, du côté opposé à la terrasse, près de la source dite des Chevaux, un petit lac où sourdent plusieurs filets, et où, dit-on, les oiseaux sont asphyxiés par le gaz s'ils ont le malheur de s'y arrêter pour s'y désaltérer.

J'ai trouvé dans ce petit lac une petite *zignema* et quelques anabaines, très bien caractérisées par des globules juxtaposés en série linéaire, allant en diminuant vers l'extrémité, et dont quelques-uns, de distance en distance, étaient deux ou trois fois plus renflés que les autres ; le globule terminal était très petit. C'est la seule eau où j'ai trouvé des anabaines bien caractérisées.

Les principales sources d'Ems sont :

Le Krehnchen (le robinet),
Le Kesselbrunnen,
La source froide,
La source chaude,
La source de l'Hôpital,
La source des Quatre Tours, etc.

La température de ces sources varie de 27°,60 centigr. à 52°,50.

Les sources les plus usitées sont le Krehnchen, la source de l'Hôpital et le Kesselbrunnen.

L'acide carbonique et le fer que contiennent ces eaux sont dans la même proportion, et en rapport inverse avec la température : ainsi c'est la source froide et le Krehn-

chen qui contiennent le plus de gaz et de fer, et c'est la source des Quatre Tours qui en contient le moins.

La saveur de ces sources est extrêmement agréable : le Krehnchen, surtout, a comme un goût de pomme reinette, qui le fait rechercher par les malades.

Ces eaux contiennent indépendamment de l'acide carbonique et du fer, une forte proportion de bicarbonate de soude, 2 grammes environ par litre d'eau; du bicarbonate de chaux, du carbonate de magnésie, du sulfate de soude et du chlorure de sodium en petite proportion.

Le Kesselbrunnen, qui dégage constamment une grande quantité de gaz, comme un chaudron en très grande ébullition, ce qui lui a valu son nom, est très employé en boisson.

Le gaz spontanément dégagé est presque de l'acide carbonique pur : il a été complétement absorbé par la potasse, sauf une bulle imperceptible d'azote, mêlée d'une trace d'oxigène.

1000$^{cent.cub.}$ d'eau bouillie ont dégagé 400$^{cent. cub.}$ de gaz.

La potasse a absorbé 378$^{cent. c.}$ d'acide carbonique.

Le phosphore a absorbé $\frac{1}{2}$$^{cent. c.}$ d'oxigène : il est resté 11$^{cent.}$,50 d'azote.

Il existe une source, appelée *Bubenquelle* (source des Garçons) qui jouit d'une grande réputation pour rendre les femmes fécondes. Cette source, qui jaillit du plancher d'un cabinet de bains, par un filet à 34° centigr., de la grosseur du petit doigt, s'élève de 1 à 2 mètres de hauteur. Les femmes s'asseient sur un tabouret de 2 décimètres de haut, percé d'une ouverture elliptique dans son centre. Ce filet d'eau vient frapper directement les organes, et produit des résultats que l'on dit miraculeux.

Je pense que c'est moins à la qualité de l'eau qu'à sa

température et au mode de percussion que ce jet d'eau exerce sur les organes, que ces résultats avantageux sont dus. Aussi je pense qu'on pourrait établir une semblable douche dans certaines eaux de France, et notamment à Saint-Sauveur, dont la température est la même que celle de ce filet d'eau.

DES SOURCES GYPSEUSES ACCIDENTELLEMENT SULFURÉES.

Je désigne sous ce titre des sources analogues à celles d'Enghien, qui se minéralisent en grande partie en passant à travers des bancs de plâtre et qui contiennent une grande quantité de cette substance en dissolution; qui, ensuite, passant à travers des marécages, deviennent sulfureuses et quelquefois assez fortement par la désoxigénation d'une partie de ce sulfate de chaux. Le principe sulfureux de ces eaux est toujours du sulfure de calcium, avec une faible proportion d'hydrogène sulfuré en dissolution et dégagée par l'acide carbonique.

Des eaux de Bex. — Après avoir visité les eaux de Louech (qui ne sont nullement sulfureuses, comme je le prouverai plus loin, et qui ne répandent quelquefois cette odeur dans les piscines que par la décomposition d'un peu de sulfate de chaux, par l'action de la matière sébacée du corps, ces piscines n'étant pas toujours tenues très proprement, et les malades y séjournant jusqu'à huit heures par jour), je voulus rendre visite au directeur des salines de Bex, à M. Charpentier qui a fait un si beau travail sur les Pyrénées, et dont le souvenir nous sera toujours précieux.

M. Charpentier voulut bien me faire visiter les salines. Je fus frappé, en parcourant les longues galeries qu'on a creusées dans la montagne, formée de gypses contenant

lu sel en assez forte proportion, de l'odeur sulfureuse qui règne dans certains points de ces galeries; je portai mon attention sur les points d'où partait cette odeur; et je vis que l'on conduisait l'eau, soit de l'eau douce saturée de gypse, soit l'eau saturée de gypse et de sel, par des conduits en bois, qui, de distance en distance, laissaient s'infiltrer de l'eau qui se répandait en nappes dans lesquelles baignaient par leur partie inférieure les tuyaux conducteurs de l'eau; ces tuyaux séjournant dans cette eau stagnante, se décomposaient peu à peu, en absorbant l'oxigène du sulfate de chaux contenu dans l'eau, et étaient ainsi la cause de la formation du sulfure de calcium, qui répandait une si forte odeur, en dégageant à son tour l'hydrogène sulfuré par l'action de l'acide carbonique de l'air. Cette odeur est quelquefois assez forte pour être incommode aux ouvriers qui fréquentent les galeries.

Je ferai observer que les eaux-mères des salines de Bex contiennent une certaine quantité de brome et d'iode, mais moins abondamment que celles de Kreussnach.

Eaux des bords du lac de Genève. — Non loin de l'embarcadère du bateau à vapeur, et à quelques centaines de mètres du point où le Rhône se jette dans le lac de Genève, existe un petit puisard, qui reçoit un petit filet d'eau légèrement sulfureux : ce filet descend d'un coteau voisin où se trouvent des couches de plâtre, et vient filtrer à travers les attérissements formés, depuis des siècles, par les alluvions du fleuve si bourbeux au moment où il entre dans le lac.

Cette eau, dans laquelle je jetai quelques réactifs, en attendant le bateau à vapeur, est d'une température de 10° à 12° centigr. Elle dégage spontanément quelques

bulles de gaz, sur lesquelles je fis quelques expériences qui me démontrèrent qu'elles étaient formées d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré et d'azote. Les substances qu'elle contient sont du sulfate de chaux, un peu de carbonate de chaux, à peine des traces de chlorure de sodium et de calcium avec une très faible proportion de sulfure de calcium.

On bâtissait un grand établissement pour l'exploitation de cette prétendue source d'une valeur si minime. Je crois que c'est une dépense fort mal employée, car ces eaux déjà si peu sulfureuses à leur température naturelle, ne le seront plus du tout après qu'elles seront chauffées et qu'elles seront arrivées dans la baignoire.

Des eaux de Schinznach. — Les bains de Schinznach, connus autrefois sous le nom de bains de *Habsbourg,* sont situés sur la rive droite et sur les bords de l'Aar, non loin de la colline de Wulpell, dont la formation gypseuse dans plusieurs points dénote, déjà par sa nature, celle de l'eau des bains de Schinznach.

La source de Schinznach, d'une température de 31° centigr., naît dans une vaste citerne, 5 mètres au-dessous du niveau du sol.

Cette source, dont le principe sulfureux est très abondant, se trouve minéralisée principalement par une grande quantité de sulfate de chaux et de sulfure de calcium, avec une légère proportion d'acide hydro-sulfurique, dégagé par l'acide carbonique.

Cette eau est limpide et incolore; elle répand au loin une odeur sulfureuse bien plus forte que celle qui existe à Wailbach et à Bade en Suisse.

Sa saveur, légèrement amère, a très fort le goût d'œuf

couvé, avec une espèce d'arrière-goût marécageux, analogue à celui des eaux d'Enghien.

Le papier bleu de tournesol n'y éprouve rien.

Le papier rougi est ramené au bleu dans 7 ou 8 minutes.

Le papier imbibé d'acétate de plomb y est promptement bruni et prend une teinte très intense, comme dans les eaux les plus sulfureuses des Pyrénées, et comme dans les eaux d'Enghien, bien plus fortement qu'à Wailbach et à Aix-la-Chapelle.

L'acide nitrique dégage des bulles gazeuses assez nombreuses, et, après quelques minutes, forme un louche sensible, par la précipitation d'une certaine quantité de soufre.

L'eau de chaux forme subitement un précipité grenu blanc, qui se dissout avec effervescence par les acides.

L'action de l'eau de chaux suffit dans la plupart des cas pour distinguer une eau sulfureuse naturelle d'une eau sulfureuse accidentelle. Dans les eaux sulfureuses naturelles des Pyrénées, l'eau de chaux ne produit d'abord aucun trouble dans la liqueur, et ce n'est quelquefois qu'après plus d'une heure que la transparence de l'eau est altérée. Le précipité, qui n'est formé que de silicate de chaux avec des traces de fer et de matière organique, ne se dépose souvent qu'après plusieurs heures. Ce précipité floconneux n'est pas adhérent.

Dans les eaux sulfureuses accidentelles l'eau de chaux forme un trouble subit, suivi d'un précipité grenu, adhérent aux parois du vase, se déposant promptement, et soluble avec effervescence par les acides. Ce précipité est formé de carbonate de chaux, et quelquefois avec addition de magnésie.

L'ammoniaque et la potasse forment des précipités

blancs grenus très abondants, solubles avec effervescence dans les acides.

Le chlorure de barium donne un précipité blanc grenu considérable, qui persiste après l'addition d'un acide.

L'oxalate d'ammoniaque forme un précipité très abondant.

Le nitrate de plomb forme un précipité noir, presque aussi abondant qu'à la grotte supérieure de Luchon, autant qu'à Enghien, et six à sept fois plus qu'à Wailbach et à Aix-la-Chapelle.

Le nitrate d'argent forme un précipité olive clair très prononcé : l'addition d'ammoniaque diminue sensiblement le volume du précipité, qui devient plus brun et est encore aussi volumineux que celui des Espagnols à Cauterets et de l'ancienne Reine de Luchon.

L'acétate de cuivre forme un précipité noir analogue à celui formé par le sel de plomb.

L'acide arsénieux donne de suite une teinte jaune, sans addition d'autre acide. Il se forme après une demi-heure, un précipité floconneux jaune-serin.

Si l'on traite l'eau par l'acide arsénieux, avec addition d'acide hydro-chlorique, le précipité jaune-serin, qui est plus abondant, a lieu subitement.

L'action de l'acide arsénieux, comme celle de l'eau de chaux, peut servir jusqu'à un certain point à distinguer les eaux sulfureuses accidentelles (au moins celles qui sont formées par le sulfure de calcium) des eaux naturelles.

Dans les eaux naturelles, l'acide arsénieux ne colore jamais spontanément l'eau; il faut toujours l'addition d'un autre acide. Dans les eaux sulfureuses accidentelles,

telles que celles de Schinznach et d'Enghien, la coloration a lieu spontanément.

Je n'ai pas pu recueillir le gaz qui se dégage spontanément de la source par bulles extrêmement rares, mais j'ai recueilli le gaz obtenu par l'ébullition; 1000$^{cent.c.}$ d'eau donnent 11$^{cent.c.}$ de gaz.

Le nitrate de plomb, introduit en fragment dans ce gaz, y brunit promptement et absorbe 0$^{cent.c.}$,26 d'hydrogène sulfuré.

La potasse absorbe ensuite 0$^{cent.c.}$,31 d'acide carbonique. Il reste 9$^{cent.c.}$,52 d'azote.

Quand on traite l'eau bouillie par l'acide nitrique, il se dégage encore, en continuant l'ébullition, une assez forte proportion de gaz. 1000$^{cent.c.}$ ont donné 53$^{cent.c.}$ de gaz, formés d'hydrogène sulfuré, d'acide carbonique en grande partie, d'oxigène et d'azote.

L'eau de Schinznach, qui est la plus sulfureuse des eaux de la Suisse, de l'Allemagne rhénane et de la Savoie, a beaucoup de rapport avec l'eau d'Enghien. Elle sourde sur les bords de l'Aar, non loin de bancs de gypse, comme nous l'avons fait remarquer, au milieu de terrains humides et marécageux, remplis de joncs et d'autres plantes en décomposition. C'est une eau sulfureuse accidentelle dans toute l'acception du mot, et qui peut, comme l'eau d'Enghien, servir de type aux eaux sulfureuses accidentelles.

Cette eau, dans les points où elle s'écoule et où elle séjourne quelque temps, laisse déposer, non de la barégine, comme le font les eaux sulfureuses des Pyrénées, mais une substance blanche rugueuse, formée de sulfate et de carbonate de chaux.

Dans quelques points, et notamment dans le lit d'un pe-

tit canal de moulin, où se jette la vidange des baignoires, on voit des traînées de sulfuraire que j'ai reconnues, par l'examen au microscope, être analogues à celles que j'ai rencontrées à Enghien, à Aix-la-Chapelle, dans les sources basses, d'une température inférieure à 50°, et à Borcette dans les sources sulfureuses.

Des eaux de Bade (Suisse). — Les sources de Bade jaillissent sur les bords de la Limmat, dans un petit bassin situé au bas d'une colline dans laquelle existent des couches de gypse assez abondantes pour être exploitées.

Ces eaux ont une odeur légèrement sulfureuse et une saveur légèrement aigrelette et salée. Il s'en dégage spontanément des bulles assez nombreuses de gaz.

Une source du bain commun, près du Stadhof, m'a fourni, sur $100^{cent.c.}$, $0,50^{c.c.}$ d'acide hydro-sulfurique, plus $23^{cent.c.}$ d'acide carbonique, plus $76^{cent.c.}$ d'azote.

$1000^{cent.c.}$ d'eau m'ont fourni par l'ébullition $36^{cent.c.}$ de gaz, composés de traces d'acide sulf hydrique de $29^{cent.c.},80$ d'acide carbonique et de $6^{cent.c.},40$ d'azote.

Ces eaux sont légèrement alcalines; le papier rougi de tournesol est assez promptement ramené au bleu; le papier d'acétate de plomb est légèrement bruni.

L'acide nitrique dégage des bulles nombreuses d'acide carbonique; l'ammoniaque et la potasse forment un précipité blanc abondant, grenu, soluble avec effervescence dans les acides; l'eau de chaux forme subitement un précipité blanc grenu, soluble dans les acides avec effervescence; le chlorure de barium donne un précipité blanc abondant, insoluble dans l'acide nitrique; l'oxalate d'ammoniaque donne un précipité blanc grenu considérable.

Le nitrate de plomb donne un précipité blanc, à peine fauve quand il est déposé au fond du vase; le nitrate d'ar-

gent donne un précipité blanc considérable, soluble en totalité dans l'ammoniaque, laissant à l'eau à peine une légère teinte fauve.

Cette eau, comme on le voit, est extrêmement peu sulfureuse, et le peu de principe sulfureux qu'elle contient s'est complétement dégagé quand les malades prennent leurs bains; car pour faire refroidir l'eau, qui est d'une température de 46 à 48° centig., on prépare le bain la veille, et cette eau reste exposée six, huit et même douze heures à l'action du contact de l'air.

On trouve dans le petit baquet où coule la buvette de l'hôtel du Stadhoff, une grande quantité d'une substance blanche filamenteuse, qui n'est autre chose que de la sulfuraire qui est complétement à l'abri de la lumière.

Derrière l'hôtel du Stadhoff on voit deux grandes plaques brunes dans un point où l'eau qui s'échappe est exposée aux rayons du soleil. Ces plaques sont formées d'une oscillaire extrêmement ténue, d'un 400me environ de millimètre de diamètre.

J'avais déjà observé à Bagnères de Luchon, et je l'avais signalé dans un mémoire, que lorsque les eaux sulfureuses coulent en nappes au soleil, la substance qu'on y observe n'est plus blanche, mais prend un aspect brunâtre. J'avais cru d'abord que cette substance était formée de sulfuraire colorée par les rayons du soleil, mais j'avais vu plus tard que cette substance brunâtre était formée par des oscillaires qui pouvaient bien communiquer à la sulfuraire, qui quelquefois se trouvait mêlée avec elles, la couleur brune qu'elles avaient elles-mêmes.

Il est très remarquable de voir une eau dans laquelle se développe constamment une certaine substance, quand

elle est à l'abri des rayons solaires, et une autre substance quand elle est frappée par ces rayons.

DES EAUX SALINES.

J'ai donné le nom d'eaux salines à des sources dont aucun principe n'est assez prédominant pour leur donner une odeur ou une saveur spéciales : telles sont les eaux de Baden-Baden, de Schlagenbach, de Wilbad, de Louesch et de Chaufontaine.

Des eaux de Chaufontaine. — Les eaux de Chaufontaine sont situées entre Liége et Spa, sur les bords d'un petit ruisseau et dans un joli vallon qui rappelle ceux des Pyrénées.

Cette source, qui naît dans un puits, à deux mètres au-dessous du sol, offre une température de 35°,30 cent., l'air ambiant étant à 18° cent.

Cette eau contient un peu de chlorure de sodium, de calcium et de magnésium; un peu de sulfate de chaux, de carbonate de chaux; un peu de silice et d'alumine.

Sa réaction n'est ni acide, ni alcaline d'abord; ce n'est qu'après plus d'un quart d'heure que le papier rouge de tournesol est légèrement viré au bleu.

Cette eau, dont la température fait le principal mérite, est fréquentée par les habitants de Liége principalement; elle a certains rapports avec les eaux de Néris.

Il se forme sur l'aqueduc qui conduit les eaux de vidange, des oscillaires qui s'accumulent en grande quantité, et qui finissent, en se putréfiant, par répandre, lorsqu'on remue la boue qu'elles forment, une odeur d'hydrogène sulfuré prononcée par la décomposition d'une portion du sulfate de chaux par ces matières. Et ce qui est assez remarquable, c'est que l'on voit des traces de

sulfuraire avortées dans certains points, au milieu de ces matières. L'eau, en devenant sulfureuse dans ce conduit, a permis à quelques filets de cette substance de se développer; mais comme l'eau ne prend pas bien complétement le caractère sulfureux en totalité, mais seulement par places, cette substance n'a qu'un développement incomplet.

Des eaux de Schlagenbach. — Les eaux de Schlagenbach, à deux lieues de celles de Schwalbach, sourdent dans un vallon délicieux et qui porte à la rêverie.

Ces eaux jouissent dans la contrée d'une grande réputation pour les maladies nerveuses : on les considère même comme spécifiques.

Cependant l'examen de cette source m'a démontré qu'elles doivent tout leur mérite à leur température, de 30° cent.; car les réactifs, sauf le nitrate d'argent qui y démontre une légère quantité de chlorure de sodium, n'y produisent presque aucun effet sensible.

Le papier bleu de tournesol n'y éprouve rien; le papier rougi ne semble prendre une teinte bleue qu'après plus d'une demi-heure; l'ammoniaque, ni la potasse, ni l'oxalate d'ammoniaque n'y produisent rien.

Le chlorure de barium donne une légère teinte opaline, le nitrate d'argent un léger précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

On ne trouve rien d'onctueux ni dans le fond des réservoirs, ni sur leurs parois.

On voit donc que cette eau, quant à sa composition, n'a que des qualités négatives. Sa température semble en faire tout le mérite; mais cependant, comme elle est un peu basse, on l'élève d'un à deux degrés pour la ramener

à 32° cent., qui est, en général, la température la plus appropriée aux affections nerveuses.

Des eaux de Wilbad.— Les eaux de Wilbad sont situées dans le royaume de Wurtemberg, à quelques lieues de Stuttgard.

Ces eaux, qui coulent très abondamment, ont une grande analogie de composition avec les eaux de Schlagenbach, c'est-à-dire qu'elles n'ont presque pas de substance saline en dissolution. Elles contiennent à peine 0gr.,30 (6 grains) de substance saline par litre, un peu de chlorure de sodium, qui forme la moitié du poids de la substance, puis des traces de carbonate de soude, de chaux et de magnésie; des traces de sulfate de soude et de potasse, avec des traces à peine appréciables de fer et de manganèse.

Il y a plusieurs sources qui sont très abondantes, et qui toutes se rendent dans de vastes piscines, où l'on en fait usage. Voici les principales températures de ces sources :

Le Furstenbad...	Bassin....	35°,50 centig.
	Source....	36°,80
Le Herrenbad...	Bassin....	34°,60
	Source....	35°,20
Le Frauenbad...	Bassin....	33°, »
	Source....	34°, »
Bains nouveaux..	Bassin....	32°,50
	Source....	33°,80
Catherinisfert...	Bassin....	32°,30

Il y a une centaine d'années que Gessner trouva à peu près les mêmes températures.

Toutes ces sources, comme on le voit, se distinguent par une température très rapprochée de celle qu'on ad-

ministre quand on donne des bains calmants. D'un autre côté, leur permanence de température par un écoulement continu leur donne une grande valeur.

Nous voyons que les observations que j'avais eu l'occasion de faire en France sur les eaux des Pyrénées, relativement à l'influence des températures, se retrouvent en Allemagne, et qu'ici comme là on a attribué aux principes contenus dans les eaux des propriétés qui, en réalité, appartiennent bien plus à leur température. C'est ainsi que nous voyons les eaux de Saint-Sauveur, d'Ussat, du Foulon et de Salut de Bigorres, de l'Esquirette et du Rey des eaux chaudes; de Wilbad, de Schlagenbach, de Chaufontaine avoir des compositions tout-à-fait différentes, et cependant être considérées, tant en France qu'en Allemagne, comme très sédatives et pour ainsi dire comme spécifiques dans les maladies nerveuses; et quand nous recherchons par quel point de contact toutes ces eaux se ressemblent, nous n'en trouvons qu'un : une *température à peu près égale* de 32 à 35° cent., avec un écoulement continu qui en entretient la permanence.

Des eaux de Baden-Baden. — Choisissez la plus jolie vallée des Pyrénées ou de la Suisse, comblez-en le sol, jusqu'à la hauteur des pins et des sapins; couvrez ce sol de verdure, semez-y des fleurs, bâtissez-y des palais, amenez-y tout ce que la société renferme de plus brillant : voilà Bade.

Quoique les eaux de Bade aient une saveur légèrement salée avec un arrière-goût natreux peu prononcé, on doit les considérer plutôt comme simplement salines que comme chloro-natreuses; car leurs principes constituants y existent en très petite proportion. On pourrait, à la

rigueur, les regarder comme faisant la transition des eaux salines aux eaux chloro-natreuses.

Les médecins du lieu ont tellement senti la pauvreté des principes constituants, qu'ils ne croient pouvoir mieux faire que de falsifier, pour ainsi dire, ces eaux par une addition de carbonate de soude, et pour cet effet ils ont fait fabriquer dans le bassin de l'Ursprung une des buvettes principales, une espèce de marmite dans laquelle vient se rendre l'eau de la source, à laquelle ils mêlent du bicarbonate de soude, et ils administrent ce mélange sous le nom d'eaux de Carlsbad.

Il existe plusieurs sources chaudes à Bade : la principale, l'Ursprung, marque 64° centigrades.

Elle dégage de temps en temps quelques bulles gazeuses qu'il m'a été impossible de recueillir.

1000 centimètres cubes d'eau bouillie n'ont dégagé que 3 centimètres cubes de gaz, dont un centimètre est de l'acide carbonique ; le reste était de l'azote, mêlé à un seizième d'oxigène.

Lorsque l'eau a bouilli, l'addition d'acide nitrique dégage à peine quelques bulles gazeuses.

Les réactifs démontrent une faible quantité de carbonate de soude, qui n'a pas même la force de virer promptement au bleu le papier rougi de tournesol, malgré l'absence d'acide carbonique libre.

L'ammoniaque et la potasse donnent une teinte louche avec un précipité peu abondant.

L'eau de chaux donne un précipité blanc grenu peu abondant, mêlé de flocons, soluble avec effervescence dans les acides.

Le chlorure de barium donne une teinte opaline que l'acide nitrique ne détruit pas.

Le nitrate d'argent donne un précipité caillebotté, complétement soluble dans l'ammoniaque. Ce précipité est moins considérable que celui qu'on obtient à Borcette et à Wiesbade.

On voit que cette eau contient peu de principes, que ceux qui dominent sont le chlorure de sodium et le sulfate de soude. Le fer ne peut être démontré dans l'eau par les réactifs: cependant il doit en exister un peu dans cette eau, car on en trouve des traces dans un dépôt grisâtre, légèrement fauve, qui se forme sur les parois du bassin.

Si la nature, que les mains des hommes ont beaucoup aidée, a considérablement fait pour Bade, sous le rapport du site et du paysage, elle n'a pas été aussi prodigue sous le rapport de la nature des eaux; car ce sont à peu près les moins remarquables des bords du Rhin.

Bade, si je peux m'exprimer ainsi, peut être considéré comme le Bagnères de Bigorre des provinces rhénanes: on y vient bien plus pour s'y distraire que pour s'y guérir.

Je crains cependant que sous ce point de vue il ne perde même bientôt; car il viendra une époque où les personnes honorables craindront de le fréquenter, s'il continue à se constituer comme un vaste tripôt où les fortunes vont s'engloutir.

Des eaux de Louesch. — Déjà, dans mes *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, j'avais fait pressentir, d'après les expériences auxquelles je m'étais livré sur des dépôts recueillis aux sources de cette localité, et d'après quelques essais que j'avais faits avec les réactifs, que ces eaux, malgré l'opinion généralement reçue, n'étaient pas sulfureuses.

Mon ami, M. Lenoir, chirurgien distingué des hôpitaux de Paris, voulut bien, à ma prière, faire quelques expériences sur les lieux mêmes, qui vinrent à l'appui de mon opinion.

Mais à présent, que j'ai eu l'occasion de les visiter moi-même, je peux affirmer qu'elles ne sont nullement sulfureuses à la source, ni dans leur trajet, jusque dans les piscines; mais que si elles dégagent dans ces bassins une espèce d'odeur sulfureuse, cette odeur est due à la décomposition d'une faible partie de sulfate de chaux, par l'action désoxigénante de la matière sébacée et de la transpiration qui sont exhalées du corps.

Les malades, par leur long séjour dans l'eau, qui quelquefois dépasse huit heures par jour, sulfurent, si je peux parler ainsi, l'eau eux-mêmes. Ce phénomène est surtout très marqué dans les piscines qui n'ont pas été nettoyées depuis longtemps.

Je suis heureux de m'être rencontré dans cette circonstance avec M. le professeur Dumas, qui ayant visité Louesch, reconnut comme moi la véritable cause de l'erreur qui avait fait passer depuis si longtemps les eaux de Louesch pour sulfureuses.

Je vais démontrer par l'action des réactifs qu'il n'existe pas la plus petite trace de principe sulfureux dans ces eaux prises à la source.

La source Saint-Laurent, qui marquait, le 6 juin 1839, 50°,90 centigrades, la température de l'air étant à 6°,70, naît devant la place située près de l'hôtel de la Maison-Blanche. C'est celle qui sert à toutes les piscines.

Cette source ne répand aucune odeur sulfureuse; elle a le goût de toutes les eaux salines contenant une certaine quanti[illegible]fate de chaux, dans lesquelles ni le fer, ni

le chlorure de sodium, ni le soufre ne se distinguent par une saveur spéciale. Je ne peux mieux la comparer qu'à celle des sources Cazaux et Salies de Bagnères de Bigorre, dont elle a la température et les principes constituants.

Le papier bleu de tournesol n'y éprouve rien, le papier rougi de tournesol n'est ramené au bleu qu'après un quart d'heure.

Le papier imbibé d'acétate de plomb, même après plusieurs heures de séjour, soit dans l'eau de la source, soit dans la vapeur du petit canal où coule l'eau, n'éprouve aucune espèce de coloration. On sait combien ce réactif est sensible à la moindre trace de principe sulfureux.

L'acétate de plomb et le nitrate de plomb précipitent en blanc, sans la moindre altération de couleur.

Le nitrate d'argent ne produit presque rien d'abord; mais après deux ou trois secondes, la liqueur prend une légère teinte opaline, qui passe au violacé par son exposition à la lumière; l'addition d'ammoniaque rend à l'eau toute sa transparence.

L'acide nitrique dégage quelques bulles gazeuses sans donner aucune odeur. L'ammoniaque donne un précipité floconneux, soluble dans les acides; la potasse donne le même résultat. L'eau de chaux forme un précipité floconneux, mêlé de quelques petits granules solubles avec effervescence.

Le chlorure de barium forme un précipité blanc grenu abondant, insoluble dans les acides.

L'oxalate d'ammoniaque donne un précipité blanc très abondant.

La râclure de noix de galle, ni le prussiate de potasse ne décèlent le fer; cependant on en trouve dans le dépôt par où passe l'eau, avec des traces de manganèse.

La source étant couverte à son point d'émergence, je ne pus recueillir les gaz qui se dégagent spontanément.

1000 centimètres cubes d'eau bouillie m'ont donné 3 centimètres cubes de gaz, formés en partie d'azote avec un peu d'acide carbonique et d'oxigène.

Sous le stylicite de la source on trouve une substance verdâtre, azotée, lamelliforme, qui pourrait être prise par des observateurs peu attentifs pour une matière analogue à la barégine des eaux sulfureuses.

Mais cette substance, examinée avec soin au microscope, n'est autre chose qu'une réunion d'oscillaires, de $\frac{1}{400}$ de millimètre de diamètre, comme on en trouve sur le passage des eaux de Bagnères de Bigorre. Je n'ai trouvé aucune autre substance dans cette eau.

Les eaux de Louesch, qu'on administrait inconsidérément à tort, comme analogues des eaux de Baréges, ne leur ressemblent en rien; elles ont, au contraire, la plus grande analogie avec les eaux de Bagnères de Bigorre, dont les principes dominants sont du carbonate et surtout du sulfate de chaux, avec un peu de chlorure de sodium. Cette dernière substance est même bien plus abondante à Bigorre qu'à Louesch. Je peux donc répéter ce que j'avais déjà dit, que c'est plutôt au mode d'administration de l'eau qu'à sa nature, que les effets qu'on obtient à Louesch sont dus.

La poussée qu'on obtient à Louesch, et dont on a tant parlé, est le résultat de cette longue macération dans une eau courante, dont la température s'élève de 34 à 40° centigrades, suivant les piscines, et suivant surtout que les malades sont situés plus ou moins près du point par où la source arrive dans la piscine.

Je suis loin de blâmer la manière dont on fait usage de

l'eau à Louesch : je voudrais au contraire la voir s'introduire dans nos Pyrénées, et notamment à Bagnères de Bigorre, où les eaux ont tant de ressemblance avec celles de Louesch.

Les eaux de Bigorre produiraient alors des effets qu'on est loin d'obtenir aujourd'hui par le mode usité jusqu'à présent.

Ne serait-il pas en effet préférable, pour des Français surtout, d'aller prendre les eaux qui produiraient les mêmes résultats, le mode d'administration étant le même, dans une localité aussi agréable, et qui offre tant de ressources que Bagnères, plutôt que d'aller les chercher au milieu de rochers stériles, dont on ne peut quelquefois franchir les abords sans danger, et dans un lieu dont le climat est si variable, que j'y fus surpris par la neige à la fin dù mois de juin.

SOURCES SALINES ACCIDENTELLEMENT SULFUREUSES.

J'ai trouvé dans mon voyage trois sources salines accidentellement sulfureuses : l'une est la source de Lavey, à une lieue de Bex ; l'autre est la source d'Aix en Savoie ; enfin une troisième source, celle de Weilbach, entre Wiesbade et Francfort.

Source de Weilbach. — La source de Weilbach, qui jouit d'une grande réputation en Allemagne, et dont on exporte plus de 150000 cruchons par année, sourd dans un terrain où l'on trouve du calcaire grossier, alternant avec des couches d'argile.

Les couches supérieures du calcaire grossier sont mêlées d'argile plastique, dans laquelle on trouve du lignite et de la houille avec du gypse spathique.

Cette source, d'une température de 14° centigrades, fut

trouvée, il y a une cinquantaine d'années, en perçant une couche de houille. Sa saveur est légèrement sulfureuse, avec un arrière-goût salin et de tourbe, moins marqué que dans les eaux de Schisnach.

Elle dégage spontanément quelques gaz que la disposition couverte de la source ne m'a pas permis de recueillir.

1000$^{c.c.}$ ont dégagé par l'ébullition 63$^{c.c.}$ de gaz. L'acétate de plomb y brunit légèrement et absorbe 0,35 d'acide hydro-sulfurique; la potasse absorbe 28 d'acide carbonique; il reste 34,70 d'azote, qui éteint les corps en combustion sans troubler l'eau de chaux.

Si, lorqu'on a fait bouillir l'eau, on la traite par un acide, il se dégage encore une assez forte proportion de gaz, formée de deux parties d'acide hydro-sulfurique, de 40 d'acide carbonique et de deux parties d'azote.

Le papier bleu de tournesol n'y éprouve rien; le papier rougi de tournesol ne recouvre sa couleur bleue que dans 25 minutes.

Le papier d'acétate de plomb n'éprouve rien pendant 1 ou 2 minutes; mais peu à peu il devient fauve, et il n'est brunâtre qu'après une demi-heure. Dans les sources sulfureuses des Pyrénées le papier brunit dans 8 à 10 secondes.

L'acide nitrique dégage des bulles gazeuses, sans produire de trouble dans la liqueur.

L'ammoniaque n'y produit rien, la potasse semble altérer légèrement la transparence, mais sans action bien marquée.

L'eau de chaux, dans une certaine proportion, forme un nuage blanc qui disparaît bientôt spontanément; mais une plus forte proportion d'eau de chaux forme subitement une nuage permanent qui se précipite, sous forme

de poudre grenue, soluble avec effervescence dans les acides.

Le chlorure de barium donne une teinte opaline assez prononcée.

L'oxalate d'ammoniaque donne une teinte louche un peu plus prononcée qu'avec le chlorure de barium.

Le nitrate de plomb donne un précipité noisette foncée plus brun qu'à Aix-la-Chapelle, médiocrement abondant.

Le nitrate d'argent donne un précipité fauve assez prononcé, que l'addition d'ammoniaque diminue notablement. Ce précipité semble à peu près égal à celui des eaux chaudes des Pyrénées : il est plus considérable qu'à Aix-la-Chapelle.

Ces eaux, comme on le voit, contiennent, avec un peu d'acide carbonique libre, du carbonate de soude et de chaux, du chlorure de sodium, un peu de sulfure de calcium et de sodium, avec des traces d'hydrogène sulfuré libre.

Elles sont beaucoup moins sulfureuses et moins actives que la plupart des sources des Pyrénées, puisqu'elles peuvent à peine être comparées aux eaux chaudes qui le sont le moins. Cependant, tandis qu'on expédie à peine 10 à 15 000 bouteilles d'eau sulfureuse dans toute la chaîne des Pyrénées, on en exporte de cette source plus de dix fois ce nombre.

C'est parce qu'en France nous ne savons pas apprécier assez les richesses que la nature nous a prodiguées si abondamment, et qu'en Allemagne, où la nature a été si avare, sous le rapport des eaux sulfureuses, on sait tirer un meilleur parti des moindres objets, que nous-mêmes nous dédaignerions.

On trouve dans le bassin où coule cette source par

quatre tuyaux pour se rendre dans les bains, de nombreux filaments de sulfuraire.

On conçoit combien peu cette source, qui doit être chauffée, conserve de principe sulfureux dans la baignoire, puisque, avant d'y arriver, elle tombe à découvert par quatre tuyaux de plusieurs pieds de hauteur, dans un bassin ouvert, pour se rendre par des conduits de plus de 50^{m} de long dans la chaudière où on la chauffe sans trop de précaution.

Des eaux de Lavey. — Les eaux de Lavey sont situées sur la rive droite du Rhône, non loin de Saint-Maurice, qui est sur la rive opposée.

La source a été captée, dans le lit même du Rhône, à plus de 35 pieds de profondeur, d'où elle est puisée par une pompe qui la jette dans un bassin, d'où enfin elle se rend par des tuyaux de plus de 100 pieds de long dans l'établissement où elle est utilisée.

Sa température, de 35°,50 à la source, perd trois degrés dans le parcours, de sorte que cette eau, qui serait à une excellente température pour être employée au moment où elle sort de la source, a besoin d'être chauffée pour qu'on puisse en faire usage dans les bains; aussi y ai-je à peine trouvé des traces de principe sulfureux dans la baignoire.

Sa saveur est presque insipide; à peine trouve-t-on un léger goût sulfureux, qui n'est pas plus prononcé qu'à Bade en Suisse.

Je n'ai pas pu recueillir les gaz qui peuvent se dégager spontanément de la source par bulles extrêmement rares.

1000$^{c.c.}$ d'eau de la source ont dégagé par l'ébullition 6$^{c.c.}$,50. Le nitrate de plomb est légèrement bruni, et le

gaz diminue de $0^{c.c.},50$, représentant l'hydrogène sulfuré.

La potasse absorbe $1^{c.c.},10$ d'acide carbonique; le résidu est formé de $4^{c.c.},90$ d'azote. Le papier bleu de tournesol n'y éprouve rien; le papier rougi de tournesol n'est que très faiblement ramené au bleu, même après une demi-heure.

Le papier d'acétate de plomb ne peut y prendre qu'une légère teinte brune, à peine café au lait.

L'acide nitrique dégage quelques bulles gazeuses, qui avivent à peine l'odeur sulfureuse.

L'ammoniaque et la potasse altèrent à peine la transparence de l'eau.

Le chlorure du barium donnne une teinte faiblement louche.

L'oxalate d'ammoniaque donne un louche un peu plus prononcé.

L'eau de chaux donne un louche assez prononcé, suivi d'un précipité grenu, soluble avec effervescence dans les acides.

Le nitrate de plomb donne à l'eau une couleur blanche laiteuse, prend une légère teinte café au lait très clair, en formant un précipité blanchâtre, à peine couleur noisette.

Le nitrate d'argent donne un louche assez prononcé, devenant gris violacé, légèrement noisette par le contact de la lumière. Tout le précipité est dissous par l'ammoniaque, et l'eau conserve à peine une teinte légèrement fauve.

On voit que cette eau, qui est très faiblement saline et encore plus faiblement sulfureuse, ne contient qu'un peu de carbonate de chaux, de sulfate de chaux, un peu de

magnésie, un peu de sulfure de sodium ou de calcium, avec des traces d'hydrogène sulfuré libre. Elle n'est pas plus sulfureuse que celle de Bade en Suisse, à la source, et elle ne l'est plus ou presque plus dans le bain.

On trouve sur son passage quelques filaments blancs de sulfuraire.

Les recherches que j'ai faites sur cette eau, en présence de M. Charpentier, qui voulut bien me conduire à Lavey, lui firent vivement regretter, dans l'intérêt du pays qu'il habite, de n'avoir pas une de ces sources sulfureuses des Pyrénées, si actives et si riches dans leurs principes constituants.

Des sources d'Aix en Savoie. — Je dois paraître bien téméraire d'abord de ranger les sources si célèbres d'Aix en Savoie dans la série des sources salines sulfureuses accidentelles. On me jugera cependant, je l'espère, avec moins de rigueur quand on aura examiné les faits qui m'ont donné cette conviction, et j'espère qu'on se rangera de mon avis, malgré quelques objections qui pourraient être faites à cette manière de voir.

On distingue à Aix en Savoie deux sources chaudes principales, naissant à quelque distance l'une de l'autre, auxquelles on a donné, sans trop savoir pourquoi, le nom d'eaux de soufre et d'eaux d'alun.

L'eau d'alun marque 44°,30 cent.;

L'eau de soufre marque 42°,30 cent, c'est-à-dire 2° de moins que la source d'alun. Nous verrons que cette différence de température n'est pas indifférente, et qu'elle nous servira d'argument pour expliquer la nature, en apparence différente, de ces deux sources.

Certains auteurs, qui ont fait l'analyse de ces sources, se sont donné beaucoup de peine pour chercher la cause

de la différence de nature de ces deux sources, ne faisant pas attention que pour la plupart des substances qu'elles tiennent en dissolution, elles se ressemblent parfaitement, et que la petite différence qui existe de l'une à l'autre, sous le point de vue du principe sulfureux, est si peu de chose, que l'on peut s'apercevoir facilement que ce principe n'est qu'une modification plus marquée dans la source de soufre que dans la source d'alun; car ces deux sources sont toutes les deux légèrement sulfureuses, la source d'alun aussi bien que celle de soufre, qui, sans l'être elle-même beaucoup, l'est cependant un peu plus que celle d'alun.

Il existe dans un jardin, situé dans la partie supérieure de la ville, une troisième source, appelée source Fleury, qui est aussi légèrement sulfureuse.

Pour prouver l'analogie qui existe entre l'eau de soufre et l'eau d'alun, je vais indiquer parallèlement l'action des réactifs dans ces deux sources, et les circonstances dans lesquelles elles se trouvent.

Toutes les deux naissent dans un terrain secondaire, dans lequel on trouve des coquillages qui indiquent sa nature, et qui rappellent les alluvions et les dépôts qui l'ont formé.

Le lac du Bourget, situé à une demi-heure du point où naissent les sources, semble n'être que le dernier terme d'un lac plus grand, qui remplissait autrefois tout le vallon d'Aix; par conséquent le terrain du vallon se trouve mêlé de matières organiques analogues à celles qui se trouvent dans tous les dépôts lacustres.

D'un autre côté, nous avons signalé plus haut une source ferrugineuse crénatée existant dans le vallon d'Aix,

à quelques minutes des sources sulfureuses, entre ces sources et le lac du Bourget.

Les roches qu'on observe à Aix sont formées d'un calcaire secondaire renfermant un grand nombre de corps organiques.

Ces sources naissent donc dans les mêmes conditions que toutes les autres sources sulfureuses accidentelles que nous avons signalées. Nous verrons que leur composition indique la même nature.

La saveur des deux sources est la même. Celle de l'eau de soufre a le goût sulfureux un peu plus marqué que celle d'alun, sans que cependant cette saveur soit très prononcée.

Le papier bleu de tournesol n'éprouve aucun changement ni dans l'une, ni dans l'autre.

Le papier rougi de tournesol passe lentement au bleu dans les deux sources.

Le papier imbibé d'acétate de plomb prend dans l'eau d'alun, à la source, une légère teinte fauve, après une demi-heure de séjour. La vapeur de l'eau lui donne aussi une légère teinte fauve pâle. Dans l'eau de soufre ce papier devient plus brun, mais pas trop rapidement. Il se colore plus vite à la vapeur.

L'acide nitrique dégage quelques bulles gazeuses sans changer l'odeur d'une manière manifeste dans l'eau d'alun; les bulles sont plus nombreuses dans l'eau de soufre et avivent légèrement l'odeur.

L'ammoniaque donne de suite une teinte louche, suivie d'un précipité moitié grenu, moitié floconneux, soluble avec effervescence dans les acides, soit dans l'eau d'alun, soit dans l'eau de soufre.

La potasse produit dans les deux sources le même effet, avec un précipité plus abondant.

L'eau de chaux donne un précipité blanc grenu, mêlé de flocons solubles avec effervescence dans les acides, soit dans la source de soufre, soit dans la source d'alun.

Le chlorure de barium donne un louche subit, suivi d'un précipité blanc grenu, insoluble dans l'acide hydrochlorique, soit dans l'eau de soufre, soit dans l'eau d'alun, mais qui semble un peu plus abondant dans la seconde que dans la première; ce qui semble indiquer qu'une plus grande quantité de sulfate de chaux a été décomposée par les matières organiques dans l'eau de soufre que dans l'eau d'alun.

L'oxalate d'ammoniaque donne de suite une teinte louche, suivie d'un précipité blanc grenu, soit dans l'eau de soufre, soit dans l'eau d'alun.

Le nitrate de plomb donne un précipité blanchâtre, légèrement fauve, un peu plus foncé dans l'eau de soufre que dans l'eau d'alun; mais la couleur fauve est évidemment cependant manifeste dans l'eau d'alun.

Le nitrate d'argent donne avec l'eau de soufre un précipité blanchâtre légèrement fauve, devenant gris violacé à la lumière. Ce précipité est presque complétement soluble dans l'ammoniaque, qui laisse à la liqueur une légère teinte fauve, sans formation de précipité coloré, mais avec développement d'un précipité blanc grenu floconneux de carbonate de chaux et de magnésie, soluble dans l'acide acétique.

Dans l'eau d'alun le nitrate d'argent donne à l'eau une teinte blanche, à peine jaune-fauve, suivie d'un précipité gris violacé par le contact de la lumière. L'addition d'ammoniaque dissout le précipité, mais laisse à l'eau une très légère teinte jaune-fauve, mais moins prononcée que

dans l'eau de soufre. Il se dépose par l'ammoniaque un précipité blanc floconneux, soluble dans l'acide acétique.

Le sulfate de cuivre forme un précipité blanc bleuâtre, légèrement fauve, soluble dans les acides, laissant une teinte fauve plus prononcée dans l'eau de soufre que dans l'eau d'alun.

Les gaz dégagés spontanément n'ont pu être recueillis ni dans l'eau de soufre ni dans l'eau d'alun.

1000$^{cent.c.}$ de l'eau de soufre ont fourni 18$^{cent.c.}$ de gaz.

L'acétate de plomb a absorbé 0$^{c.c.}$,26 d'acide hydrosulfurique. Le phosphore ne produit rien.

La potasse a absorbé..	0$^{c.c.}$,90	d'acide carbon.
Il reste.............	16 ,80	d'azote.
Total....	17 ,96	

1000$^{cent.c.}$ d'eau d'alun ont donné 4$^{c.c.}$,50 de gaz.

L'acétate de plomb s'y brunit légèrement sans absorption appréciable.

La potasse absorbe...	0$^{c.c.}$,25	d'acide carboniq.
Le phosphore absorbe.	0 ,15	d'oxigène.
Il reste............	3 ,90	d'azote.
	4 ,30	

On voit dans cette différence des gaz une nouvelle preuve de la sulfuration accidentelle de ces eaux. En effet, l'eau d'alun, à peine sulfureuse, contient encore de l'oxigène, quoiqu'en très petite quantité, et contient peu d'acide carbonique et une faible proportion d'azote. L'eau de soufre, au contraire, qui est plus sulfureuse que l'eau d'alun, ne contient plus d'oxigène. Elle contient une plus grande proportion d'acide carbonique, qui s'est formé par la désoxigénation des

sulfates et par le carbone des matières organiques en décomposition, comme nous l'avions observé dans les sources sulfureuses de Borcette.

Cette source contient aussi une plus grande quantité d'azote par la réaction de l'oxigène sur le principe sulfureux qui met l'azote à nu.

Nous ferons observer que l'eau d'alun est plus superficielle que l'eau de soufre, et qu'elle sort des terres avant elle ; que par conséquent, parcourant moins de terrains dans lesquels elle puisse décomposer son sulfate, elle doit être moins sulfureuse.

Il est évident que les sources d'Aix en Savoie présentent tous les caractères des sources sulfureuses accidentelles.

La source la moins sulfureuse est la plus chaude ;

Elle contient de l'acide carbonique libre.

La plus sulfureuse contient moins de sulfate.

Ces sources naissent dans un terrain secondaire, contenant des matières organiques pouvant se décomposer.

Enfin elles contiennent du sulfate de chaux, et l'on trouve dans le voisinage une source ferrugineuse crénatée, résultant elle-même de la décomposition des matières organiques.

On a présenté les eaux d'Aix en Savoie, comme très sulfureuses, tandis qu'elles le sont fort peu. Ce qui donne à ces eaux une grande valeur, c'est leur température très apte à être employée en douches ; c'est, enfin, l'habileté des médecins qui les administrent. Aix, en effet, renferme plusieurs médecins vivant en bonne intelligence, parce qu'aucun n'a de privilége sur les autres, dont chacun pourrait faire la fortune d'un établissement thermal.

On observe dans des cavités souterraines où passent les eaux d'Aix, un phénomène qui se présente avec beaucoup d'intensité, à cause des dispositions particulières où se trouvent ces eaux, mais qui n'est pas spécial, comme on l'a cru à tort, à cette localité : c'est la formation spontanée d'acide sulfurique, qui se dépose en formant des combinaisons avec le fer et la chaux, et quelquefois l'alumine.

J'avais déjà observé ce phénomène, il y a plus de cinq ans, à Bagnères de Luchon, et je l'avais consigné, en 1837, dans un Mémoire présenté à une commission nommée à Luchon.

Mais un phénomène qu'on a cru impossible, parce qu'il ne se présente pas à Aix en Savoie, quoiqu'il soit fréquent ailleurs, a été aussi observé par moi à Luchon et dans plusieurs autres localités : c'est le dépôt de masses de soufre pur à l'état de sublimation, et quelquefois très bien cristallisé.

Quant au sulfate de chaux qu'on trouve en grande quantité dans les grottes d'Aix, l'explication en est facile par le dépôt de l'acide sulfurique sur du calcaire.

J'ai trouvé à Aix en Savoie des substances organisées de différentes natures :

1°. Dans les points où coule l'eau de soufre on voit de la sulfuraire, tant que cette eau est sulfureuse. On trouve aussi des filaments de sulfuraire dans les grottes; on en trouve aussi des traces dans la source Fleury; la sulfuraire prend même dans cette source, où elle s'accumule assez longtemps, un aspect gélatiniforme assez analogue à de la barégine ; mais on y trouve toujours les filaments ;

2°. Dans le bassin de Saint-Paul, et dans un bassin

où s'accumule la source Fleury, on trouve des plaques verdâtres, noirâtres, brunâtres, qui offrent des oscillaires de différentes espèces, dont M. d'Espine fils donnera, je l'espère, un examen plus complet, et dont Vaucher a le premier parlé.

Conclusion. — L'examen attentif des différentes sources que j'ai observées soit en Belgique, soit en Allemagne, soit en Suisse ou en Savoie, m'a permis de faire entre ces sources plusieurs divisions qui en facilitent la distinction et l'étude.

J'en ai trouvé de ferrugineuses, gazeuses ou crénatées;

de chloro-natreuses;
de natro-gazeuses;
de gypseuses;
d'iodurées;
et de salines.

Toutes ces sources, dans des circonstances particulières, étaient susceptibles de devenir sulfureuses, tantôt avec des traces à peine perceptibles de principes sulfureux, tantôt dans des proportions considérables, mais le plus souvent dans des proportions moyennes qui n'avaient pas toujours été justement appréciées.

Quoique le travail que je présente ne soit qu'une ébauche imparfaite, il sera déjà un premier pas fait dans le but de mieux distinguer les sources sulfureuses entre elles, en les séparant dans deux catégories bien distinctes: les unes sortant très sulfureuses des *roches primitives*, telles que la nature les a formées, dans le premier effort qu'elle a fait pour constituer les chaînes de montagnes dans lesquelles elles naissent;

Les autres sulfureuses par accident, acquérant cette

qualité par la décomposition d'un de leurs principes par des matières organiques en décomposition. Celles-ci ne sortant jamais dans les roches primitives, et pouvant varier avec les circonstances qui amènent ou éloignent ces matières.

J'ai appelé les premières *eaux sulfureuses naturelles*, et les secondes *eaux sulfureuses accidentelles*.

Toutes les sources que j'avais étudiées dans les Pyrénées, à deux ou trois exceptions près, étaient des sources sulfureuses naturelles.

Toutes celles que j'ai étudiées, soit en Allemagne, soit en Belgique, soit en Suisse, soit en Savoie, sont des sources sulfureuses accidentelles, et, je ne crains pas de le dire, il en sera ainsi de toutes les sources qui ne sortent pas dans la roche primitive. Les faits aujourd'hui me semblent assez nombreux pour pouvoir généraliser ce principe.

Voici par quels caractères se distinguent les sources sulfureuses naturelles des sources sulfureuses accidentelles :

1°. Les eaux sulfureuses naturelles naissent toutes dans le terrain primitif ou sur les limites de ce terrain et du terrain de transition ;

Les sulfureuses accidentelles naissent dans le terrain secondaire ou tertiaire.

2°. Les sulfureuses naturelles naissent seules éloignées de toutes autres sources, et contiennent une très petite proportion de substance saline autre que le principe sulfureux ; et toujours dans les Pyrénées, les substances salines des eaux sulfureuses naturelles sont du sulfate de soude, du chlorure de sodium, du silicate de soude, sans sulfate ni chlorure de chaux, ni de magnésie ;

Les sulfureuses accidentelles contiennent en général une forte proportion de substances salines, et notamment, dans la plupart des cas, du sulfate de chaux et de magnésie, avec des chlorures de ces bases. et quelquefois d'autres substances. Ces sources sourdent le plus souvent près de sources salines qui ont la même composition qu'elles, et dont elles dérivent, et souvent elles se trouvent dans le voisinage de sources ferrugineuses crénatées.

3°. Les sources sulfureuses naturelles naissent le plus souvent chaudes, et dans *chaque localité*, s'il existe plusieurs sources, c'est *la plus chaude* qui est la plus sulfureuse, et qui devient d'autant plus sulfureuse qu'on la cherche plus profondément;

Les sources sulfureuses accidentelles naissent le plus souvent froides, et, si elles sont chaudes, elles deviennent d'autant plus sulfureuses qu'elles se refroidissent davantage dans chaque localité, et plus on se rapproche des sources principales, moins elles sont sulfureuses.

4°. Le gaz qui se dégage spontanément des sources sulfureuses naturelles, est de l'azote pur; celui qui se dégage par l'ébullition est de l'azote mêlé de traces d'hydrogène sulfuré;

Le gaz qui se dégage des sources sulfureuses accidentelles spontanément est un mélange d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré et d'azote; celui qui se dégage par l'ébullition est aussi un mélange de ces trois gaz.

5°. Les sources sulfureuses naturelles contiennent une quantité notable en dissolution d'une substance azotée qui se dépose quelquefois sous forme de gelée, et qu'on a désignée sous le nom de barégine ;

Les sources sulfureuses accidentelles ne contiennent

pas de barégine ; quand elles contiennent une matière organique, cette substance est de l'acide crénique.

Ces caractères, je crois, sont suffisants pour mettre une ligne de démarcation bien tranchée entre les eaux sulfureuses naturelles et les eaux sulfureuses accidentelles.

J'ajouterai que les eaux sulfureuses naturelles sont, en général, très sulfureuses, tandis que les sources sulfureuses accidentelles le sont fort peu ; lorsqu'elles le sont d'une manière notable, comme à Schisnach et à Enghien, c'est toujours du sulfure de calcium qui les minéralise et qui est joint à une grande quantité de sulfate de chaux.

Nous avons vu aussi que des sources dont la composition était différente sous le point de vue de la composition chimique, agissaient cependant d'une manière analogue et étaient pour ainsi dire considérées comme spécifiques dans les affections nerveuses. Toutes ces sources n'avaient cependant qu'un caractère commun, une température égale et continue de 32° à 34° cent.

J'ai trouvé dans toutes les eaux sulfureuses accidentelles dont la température était au-dessous de 50°, de la sulfuraire blanche quand cette eau coulait à l'ombre et au contact de l'air.

Quand l'eau coulait dans des points frappés par les rayons du soleil, cette sulfuraire n'était pas toujours blanche et n'était pas pure ; elle était mêlée d'oscillaires d'une extrême ténuité et d'une couleur brunâtre plus ou moins foncée, qui contribuait, je crois, à colorer la sulfuraire.

Dans les sources salines, salées ou natreuses, j'ai trouvé diverses espèces de conferves, d'oscillaires et d'autres animalcules variant suivant la constitution chimique de l'eau et suivant sa température.

Tous ces faits confirment d'une manière concluante toutes les données que j'avais établies dans mes *Recherches sur les eaux des Pyrénées*.

Je desire que ce nouveau travail puisse me concilier les suffrages de l'Académie, et je serais heureux de mériter ses encouragements et son approbation.

MÉMOIRE

Sur l'éther chloroxalique et ses dérivés ;

PAR J. MALAGUTI,

Chimiste attaché à la Manufacture royale de Porcelaine de Sèvres.

Dès qu'on est parvenu à enlever tout l'hydrogène à l'éther sulfurique, en lui combinant en échange une quantité équivalente de chlore, il m'a semblé qu'il serait important d'arriver à un résultat pareil dans les éthers composés qui sont généralement considérés comme des combinaisons d'éther sulfurique et d'un acide anhydre.

Démontrer l'importance d'une pareille recherche serait superflu aujourd'hui, que tous ceux qui s'occupent tant soit peu de chimie ne peuvent pas ignorer les hautes questions qui ont été dernièrement soulevées, et dont l'origine remonte à des travaux d'une date plus ou moins récente, qui tous ont eu pour but d'éclairer des phénomènes du même ordre que ceux qui forment le sujet de ce Mémoire.

De tous les éthers composés, l'éther oxalique m'a paru le plus convenable à mes vues : premièrement parce que cette substance ne contenant d'autre hydrogène que celui qu'on attribue à son élément basique, j'avais compté

sur une plus grande facilité dans l'interprétation des phénomènes à découvrir ; ensuite, de tous les éthers composés étant le seul dont on connaît plusieurs dérivés, j'espérais, par ce choix, me placer dans les circonstances les plus favorables pour obtenir une série de produits dont l'étude générale aurait nécessairement impliqué un large système de vérification mutuelle.

L'éther oxalique faisant partie de cette série d'éthers qui, par mes propres expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXX, p. 337), est rebelle à l'action du chlore, j'ai été obligé de faire intervenir deux nouvelles influences. Les résultats, dont je vais rendre compte, ont donc été obtenus par l'action combinée du chlore lavé et sec, de la lumière directe, et de la chaleur sur l'éther oxalique pur.

Procédé de préparation de l'éther chloroxalique.

Une quantité quelconque d'éther oxalique chimiquement pur, placée dans une cornue tubulée, qui correspond par son col avec un récipient, et par sa tubulure avec un tube qui amène un courant de chlore sec dans la masse du liquide; la cornue plongée dans un bain d'eau bouillante, et tout le système exposé à la lumière du soleil : voilà l'appareil pour la préparation de l'éther chloroxalique.

Après une heure ou deux d'action, il y a dégagement d'acide hydro-chlorique, qui continuera pendant toute l'expérience. Après vingt-cinq à trente heures (si le liquide est à peu près 250 grammes) la masse devient sirupeuse, et au bout de quatre-vingt-dix heures environ, les cristaux commencent à paraître, et ils augmentent avec une telle rapidité, que le courant du chlore en est inter-

cepté. Il faut décanter la partie encore liquide pour la soumettre de nouveau à l'action des influences combinées, et répéter cette opération tant qu'il sera possible de séparer du liquide.

La masse cristalline brute est comprimée entre des feuilles de papier joseph jusqu'à ce qu'elle cesse de tacher à la manière d'un corps gras. Ce moment arrivé, on écrase la matière, qui, par la pression, est devenue grumeleuse; on la met sur un filtre de papier de Suède, et on la lave avec de l'acétate de méthylène tant que le liquide qui filtre sera devenu peu ou point acide. On transporte rapidement le résidu sous la presse, et l'on répète les lavages et les pressions autant de fois qu'il sera nécessaire pour que la matière, essayée sur le bout de la langue, ne présente pas d'acidité. Il reste une dernière opération très longue et très fastidieuse, qui exige, si la matière est en assez grande quantité, des journées d'un travail le plus ennuyeux.

Les pressions multipliées qu'on a fait subir à la substance cristalline entre les feuilles de papier successivement renouvelées, ont introduit dans la masse une si grande quantité de filaments organiques, que, si l'on en fond un peu dans un tube de verre, on est bientôt convaincu que, malgré son aspect éblouissant, elle renferme néanmoins une multitude de matières étrangères. D'un autre côté, si l'on en fond une quantité un peu forte, et à plus forte raison si l'on fond la masse entière, il y a un commencement de décomposition dont les produits, restant comme emprisonnés dans la masse qui cristallise rapidement, la rendent de nouveau acide, fumante, fétide, circonstance qui obligerait à recommencer la longue série des pressions et des lavages à l'acétate de méthylène, et

l'on se trouverait par cela renfermé dans un cercle d'opérations d'où l'on ne pourrait plus sortir.

Pour éviter ces inconvénients, qui auraient pour résultat la perte de plusieurs semaines de travail, il faut se résigner à une espèce de tour de main que je ne saurais qualifier ici du nom d'opération chimique.

On met dans le fond d'une capsule en platine de 5 à 6 centimètres de diamètre, trois à quatre décigrammes de matière, qu'on étale circulairement à la plus grande distance possible du fond. La capsule, ainsi préparée, est placée sur un support métallique, et chauffée par une lampe à esprit-de-vin qu'on promène rapidement en rond. Par ce moyen, la matière fondant brusquement, gagne à l'état liquide le fond de la capsule, tandis que les matières étrangères restent adhérentes aux parois. La matière se décompose en partie par la fusion; mais comme la couche est très mince, elle laisse échapper la plus grande partie des produits de la décomposition, sous la forme d'une fumée dense et suffocante, et l'on a ainsi un petit disque très bien cristallisé, incolore, neutre, insipide et sans aucune odeur : c'est l'éther chloroxalique, qu'on pourra amener à un plus grand état de pureté, en le laissant dans l'eau pendant quarante-huit heures. On le jette sur un filtre, on le lave plusieurs fois de suite, et on le dessèche rapidement dans le vide.

Caractères de l'éther chloroxalique. — Matière incolore, cristallisée en lames quadrangulaires, insipide, parfaitement neutre, sans aucune odeur, douée d'une grande transparence lorsqu'elle est récemment préparée, mais opaque et d'un blanc crémeux quand elle a vieilli. L'éther chloroxalique fond à + 144° cent. avec commencement de décomposition; il est imsoluble dans l'eau; exposé à

l'air humide pendant un temps très long, il devient acide fumant et finit par se liquéfier. L'alcool, l'esprit de bois, l'huile de pommes de terre, l'essence de térébenthine, l'acétone, le décomposent immédiatement. L'éther sulfurique, l'éther acétique et plusieurs autres éthers le décomposent moins rapidement. L'acétate de méthylène est, de tous les dissolvants essayés, celui qui le décompose avec plus de lenteur. L'ammoniaque liquide, l'ammoniaque gazeuse et les alcalis en général, exercent une action décomposante, mais distincte, pour la nature des produits qui en résultent.

Analyse de l'éther chloroxalique. — Quand on veut analyser l'éther chloroxalique, il faut que la quantité que l'on veut soumettre à l'expérience soit pulvérisée et gardée dans le vide sur de la chaux vive pendant vingt-quatre heures. Il est indispensable que les pesées soient faites avec la plus grande rapidité, sans négliger aucune des précautions d'usage, lorsqu'il s'agit de matières hygrométriques. Il est rigoureusement essentiel de faire le vide dans le tube à combustion à la température de + 100° cent. environ, soit qu'on emploie de l'oxide de cuivre, soit qu'on emploie du chrômate de plomb pour brûler la matière. On sentira mieux la nécessité de cette dernière précaution quand on verra que l'éther chloroxalique ne contient point d'hydrogène.

I. $0^{gr}.,3905$ de matière ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre, 0,207 a.carbonique, et 0,006 eau ;

0,5835 décomposés par la chaux caustique, préalablement lavée et calcinée, ont donné 1,674 chlorure d'argent.

II. 0,505 brûlés par le chrômate de plomb ont donné 0,2735 acide carbonique et 0,003 eau ;

0,421 ont donné 1,212 chlorure d'argent.

III. 0,555 d'éther chloroxalique provenant d'une nouvelle préparation ont donné 1,597 chlorure d'argent;

0,602 brûlés par le chrômate de plomb ont donné 0,323 acide carbonique et 0,004 eau.

	I.	II.	III.
Carbone......	14,65	14,97	14,83
Hydrogène....	,17	,06	,07
Chlore........	70,70	71,02	70,98

Si l'on admet que la matière analysée soit de l'éther oxalique dont chaque atome d'hydrogène ait été remplacé par une quantité équivalente de chlore, et qu'on calcule sa composition d'après la formule $C^{12} Cl^{10} O^{4}$, on aura :

Carbone.......	14,92	=	12C	=	458,622
Chlore........	72,06	=	10Cl	=	2213,250
Oxigène.......	13,02	=	4O	=	400,000
	100,00				3071,872

En supposant que l'éther oxalique soit formé d'une molécule d'acide oxalique anhydre et d'une molécule d'éther sulfurique, il faudrait conclure que l'éther sulfurique soit libre, soit combiné, peut perdre tout son hydrogène, et gagner une quantité équivalente de chlore.

Action du gaz ammoniac sec sur l'éther chloroxalique.

Dès que le gaz ammoniac sec est mis en contact avec une quantité quelconque d'éther chloroxalique en poudre, qu'on supposera être contenue dans une petite cornue jointe à un récipient, l'atmosphère intérieure de l'appareil se remplit d'une vapeur blanche; la température s'élève, une couche floconneuse se dépose contre les parois intérieures, et une fumée fétide s'échappe par le tube de dégagement. Lorsque toute apparence de réaction a cessé, on trouvera qu'une grande partie du col de la cornue est rem-

plie de petites lames miroitantes, et qu'une croûte cristalline jaunâtre adhère aux parois de la panse. On dissout le tout dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, laisse déposer une grande quantité d'aiguilles prismatiques, que l'on purifiera par des cristallisations successives. Le liquide contient beaucoup de sel ammoniac, plus une matière jaune qui, au bout de plusieurs heures, se dépose sous la forme de globules jaunes très durs, à surface très polie et à cassure vitreuse. Ces globules, broyés avec de l'hydrate de chaux, ne dégagent pas d'ammoniaque, mais ils en dégagent considérablement si on les fait bouillir avec de la potasse. Au reste, la quantité de ces globules est si peu de chose, que je suis porté à les considérer comme un produit tout-à-fait accidentel, ou secondaire.

Les produits les plus abondants que l'on obtient dans cette expérience, sont donc le sel ammoniac et les aiguilles prismatiques, qui, après avoir été purifiées, sont très blanches, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et l'éther; la dissolution ne précipite ni par le nitrate d'argent, ni par les sels solubles de chaux. En évaporant lentement la dissolution alcoolique dans une grande capsule recouverte d'un carton, on peut recueillir, lorsqu'il n'y aura plus de liquide, une neige cristalline formée d'aiguilles et de paillettes attachées, soit au carton, soit aux parois élevés de la capsule : dans cet état la matière est extrêmement pure; elle est douée d'une saveur d'abord très sucrée, qui, plus tard, devient amère; elle fond à + 134° cent., mais avant qu'elle entre en fusion il y en a déjà une grande partie de sublimée, et si la matière se trouve dans un récipient évasé, on ne parviendra pas à la fondre, à moins d'appliquer brusquement une forte chaleur; dans ce cas, elle

fondra en un liquide transparent, qui se figera en une masse cristalline tant soit peu colorée; son point d'ébullition est au-delà de + 200° cent. Bouillie pendant longtemps avec une dissolution de potasse, elle dégage beaucoup d'ammoniaque, finit par disparaître, et l'on trouve dans le liquide de l'oxalate de potasse, du chlorure de potassium, et un autre sel qui ne précipite pas par le nitrate d'argent; mais qui néanmoins contient du chlore, comme il est facile de le constater en l'incinérant, et en soumettant le résidu aux essais convenables. Laissée en contact avec de l'ammoniaque liquide, pendant quelques jours, elle se dissout complétement, et si l'on réduit à siccité le liquide dans le vide de la machine pneumatique, on obtiendra une belle cristallisation prismatique d'un sel à base d'ammoniaque, dont je ferai connaître la nature après avoir parlé de la composition de la matière qui lui a donné naissance.

Analyse de la substance cristalline obtenue par l'action du gaz ammoniac sec sur l'éther chloroxalique.

I. 0,477 de matière sublimée ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre, 0,296 acide carbonique (l'eau a été perdue);

0,2225 décomposés par la chaux, ont produit 0,547 chlorure d'argent;

0,621 ont donné 25$^{c.c.}$ azote à 14° cent., et à 0,760^{mm} de pression barométrique.

II. 0,515 brûlés par le chrômate de plomb, ont donné 0,313 acide carbonique, et 0,033 eau;

0,336 décomposés par la chaux vive, ont donné 0,830 chlorure d'argent.

III. 0,691 brûlés par le chrômate de plomb, ont donné 0,415 acide carbonique, et 0,048 eau.

	I	II.	III.
Carbone............	17,15	16,80	16,60
Hydrogène..........		00,71	00,77
Chlore.............	60,64	60,94	
Azote..............	4,84		

en atomes :

C^8	=	305,748	=	16,86
H^2	=	12,479	=	00,68
Cl^5	=	1106,625	=	61,02
Az^1	=	88,518	=	4,88
O^3	=	300,000	=	16,56
		1813,370		100,00

La formule tirée immédiatement de l'analyse de l'oxaméthane est $C^8 H^7 Az^1 O^3$.

La substance que nous venons d'analyser ne diffère donc de l'oxaméthane que par 5 atomes d'hydrogène de moins, et par 5 atomes de chlore de plus. L'analogie entre ces deux corps devient encore plus frappante, quand on considère que l'un des deux est le produit de l'action du gaz ammoniac sec sur l'éther chloroxalique, tandis que l'autre est le produit de l'action du même gaz sur l'éther oxalique.

C'est pour ces analogies de composition et de dérivation, que je crois pouvoir appeler ce nouveau corps du nom de chloroxaméthane égal à

$$C^{16} H^4 Cl^{10} Az^2 O^6 = Cl^{12} Cl^{10} O^4, C^4 O^2 H^4 Az^2 \text{ etc.}$$

Action de l'ammoniaque liquide sur le chloroxaméthane.

Lorsqu'on laisse en contact, pendant quelque temps, l'oxaméthane avec l'ammoniaque liquide, on obtient,

d'après M. Dumas, de l'oxamide. Il n'en est pas ainsi pour le chloroxaméthane. L'ammoniaque liquide, et le chloroxaméthane mis en contact l'un de l'autre, ne donnent lieu à aucune réaction sensible, mais le chloroxaméthane disparaît peu à peu, et si, après avoir débarrassé le liquide de l'excès d'ammoniaque, on y verse un sel de chaux ou d'argent, on ne remarquera aucun indice de la présence de l'acide oxalique, ou de l'acide hydro-chlorique, ce qui prouve que la transformation du chloroxaméthane est très simple, et rien n'annonce une décomposition profonde de sa molécule chimique. En effet, si l'on évapore jusqu'à siccité, dans le vide de la machine pneumatique, le liquide qui contient en dissolution le produit de cette transformation, on obtiendra une masse saline très blanche, à cristallisation prismatique. Il est facile de voir que c'est un sel à base d'ammoniaque, car il suffit d'en écraser un peu avec de l'hydrate de chaux pour obtenir un copieux dégagement de gaz ammoniacal. Cette masse saline est extrêmement déliquescente, et dès qu'elle se trouve dans l'air humide, elle perd sa blancheur, devient jaunâtre, pour redevenir incolore, une fois qu'elle rentrera dans le vide; sa saveur est très amère et piquante; elle a une réaction faiblement acide, se dissout dans l'eau et dans l'alcool, peut fondre sans se décomposer; mais si on la fait entrer en ébullition, elle se décompose sans dégager toutefois d'ammoniaque, mais bien une fumée dense douée d'une odeur acétique.

Analyse du produit de l'action de l'ammoniaque liquide sur le chloroxaméthane.

Pour analyser ce sel, il faut ne pas oublier aucune des

précautions signalées par la pratique, lorsqu'il s'agit d'une matière très déliquescente.

I. 0,555 de sel à base d'ammoniaque desséché dans le vide, ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre, 0,315 acide carbonique, et 0,0705 eau;

0,4445 décomposés par la chaux vive, ont donné 1,035 chlorure d'argent;

0,773 ont donné 30$^{c.c.}$ azote à + 21° cent. et à 0,745^{mm} barométriques..

II. 0,538 brûlés par le chrômate de plomb, ont donné 0,305 acide carbonique, et 0,067 eau.

	I.	II.
Carbone	15,69	15,67
Hydrogène	1,41	1,38
Chlore	57,44	
Azote	4,42	

en atomes :

C^8 =	305,748 =	15,87
H^4 =	24,958 =	1,29
Cl^5 =	1106,625 =	57,46
Az^1 =	88,518 =	4,59
O^4 =	400,000 =	20,79
	1925,849	100,00

Mais la formule $C^8H^4Cl^5Az^1O^4$ ne diffère du chloroxaméthane ($C^8H^2Cl^5Az^1O^3$) que par les éléments d'un atome d'eau.

Il est donc évident que le chloroxaméthane sous l'influence prolongée de l'ammoniaque liquide s'assimile les éléments d'un atome d'eau pour se transformer en un sel ammoniacal, dont l'acide (d'après la constitution ordinaire

des sels ammoniacaux) doit avoir pour formule $C^8 Cl^5 O^{3\frac{1}{2}}$ $= C^{16} Cl^{10} O^7$.

Or si l'on compare cette formule à celle de l'acide des oxalovinates ($C^{16} H^{10} O^7$), on ne peut pas s'empêcher de conclure que l'acide renfermé dans notre sel est au chloroxaméthane, et à l'éther chloroxalique, ce que l'acide des oxalovinates est à l'oxaméthane, et à l'éther oxalique et que par conséquent, le sel que nous venons d'analyser est le chloroxalovinate d'ammoniaque $= C^{16} H^8 Cl^{10} Az^2 O^8$ $= C^{16} Cl^{10} O^7$, $H^8 Az^2 O$ etc.

Maintenant que nous pouvons, avec la plus grande facilité, préparer le chloroxalovinate d'ammoniaque, nous pouvons tirer de ce sel tous les chloroxalovinates possibles, et isoler aussi l'acide chloroxalovinique.

La préparation des chloroxalovinates me paraissant d'un intérêt tout-à-fait secondaire, j'ai appliqué toute mon attention à isoler l'acide chloroxalovinique. Et d'autant plus j'ai négligé la préparation de ces sels, qu'ayant été démontré par l'analyse que le chloroxalovinate d'ammoniaque contient seulement l'eau qui lui est essentielle, et que de quelque manière, il peut être considéré comme un sel anhydre, il m'a semblé inutile de chercher dans l'analyse d'un autre sel la capacité de saturation de l'acide.

Préparation de l'acide chloroxalovinique.

On verse dans une dissolution de chloroxalovinate d'ammoniaque une quantité connue de carbonate de soude, on concentre la liqueur dans un bain de sable, jusqu'à trois quarts du volume, et l'on achève la dessiccation dans le vide. Le résidu est dissous dans une petite quantité d'eau contenant l'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser la soude. On dessèche de nouveau la masse, d'abord par un

bain de sable, ensuite par le vide. On traite le résidu par de l'alcool anhydre qui dissoudra l'acide chloroxalovinique libre, sans aucune trace de sulfate de soude. Après avoir vérifié si dans la liqueur alcoolique il n'y aurait pas de l'acide sulfurique, dans lequel cas on le précipiterait par un peu d'eau de baryte, on concentre par la chaleur jusqu'à réduction de la moitié du volume, et puis on transporte dans le vide.

Propriétés et analyse de l'acide chloroxalovinique.

Masse confuse en petites aiguilles, incolore, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'eau, fusible à une basse température; approchée de la langue, produit une sensation très brûlante et une tache blanche; une petite portion appliquée sur le dos de la main, tombe d'abord en déliquescence, et cause, après un peu de temps, une douleur intense et une tache blanche entourée d'une auréole enflammée. L'acide chloroxalovinique fait effervescence avec les carbonates, se combine aux bases, en produisant des sels solubles; il est tellement déliquescent, que si on le dessèche dans une capsule, le temps nécessaire pour l'introduire dans un flacon, suffit pour qu'une grande partie se liquéfie. Quant à sa composition, voici les résultats donnés par l'analyse :

I. 0,281 d'acide chloroxalovinique ont donné; par la combustion avec le chrômate de plomb, 0,165 acide carbonique (on n'a pas tenu compte de l'eau dans ces analyses);

0,223 décomposés par la chaux, ont donné 0,542 chlorure d'argent.

II. 0,365 ont donné 0,215 acide carbonique;

0,188 ont donné 0,460 chlorure d'argent.

	I.	II.
Carbone........	16,23	16,28
Chlore.........	60,05	60,35
Hydrogène...... / Oxigène........	23,72	23,37

En calculant la composition de l'acide chloroxalovinique d'après la formule $C^{16}Cl^{10}O^{7}, H^{2}O$, on a

Carbone........	16,81
Chlore.........	60,85
Hydrogène...... / Oxigène........	22,34

Si l'on calcule d'après la formule $C^{16}Cl^{10}O^{7}, 2H^{2}O$, on aura

Carbone........	16,30
Chlore.........	59,02
Hydrogène...... / Oxigène........	24,68

Or le carbone trouvé dans les deux analyses correspond *trop exactement* avec cette dernière formule, pour pouvoir l'adopter avec confiance; d'autant plus que la quantité de chlore trouvée par l'expérience serait évidemment trop forte. Il me semble donc plus que probable que l'acide chloroxalovinique desséché dans le vide ne contient qu'un atome d'eau, et que la différence des résultats analytiques est due à un peu d'humidité dont on n'est pas parvenu à débarrasser la quantité soumise à l'analyse.

L'acide chloroxalovinique libre a donc la composition suivante :

C^{16}....	611,496	= 16,81	$= C^{16}Cl^{10}O^{7}, H^{2}O$
Cl^{10}...	2213,250	= 60,85	
H^{2}.....	12,480	= 00,34	
O^{8}.....	800,000	= 22,00	
	3637,226	100,00	

Action de l'ammoniaque liquide sur l'éther chloroxalique.

Si l'on versait de l'ammoniaque liquide sur de l'éther chloroxalique en poudre, il y aurait une réaction si violente, que tout serait perdu : mais en projetant par petites portions l'éther chloroxalique dans l'ammoniaque liquide, il y a, à chaque projection, un bruissement qui rappelle un corps incandescent plongé dans l'eau; on voit se précipiter une matière blanche amorphe, et se dégager des faibles fumées blanches. Dans le liquide il est facile de constater la présence d'une quantité de sel ammoniac, quelques traces d'acide oxalique, et en poussant l'examen plus loin, on parvient à découvrir un sel chloré à base d'ammoniaque, mais qu'il est presque impossible de séparer complétement de l'hydro-chlorate d'ammoniaque, avec lequel il est mélangé. Par quelques-uns de ses caractères, ce sel chloré semble contenir le même acide que nous avons déjà signalé en parlant de l'action de la potasse sur le chloroxaméthane.

La matière blanche amorphe est presque insoluble dans l'eau froide, complétement insoluble dans l'alcool absolu, et un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où elle précipite par le refroidissement en petits grumeaux cristallins, qui, regardés à la loupe, ne sont que des agrégats de petites aiguilles. Cette matière est insipide et neutre; broyée avec de la chaux hydratée, elle ne dégage pas d'ammoniaque; elle en dégage au contraire en quantité considérable, si on la fait bouillir longtemps avec une dissolution de potasse qui finit par la faire disparaître : dans le liquide alcalin on ne trouve que de l'acide oxalique. A tous ces caractères, il est difficile de ne pas

reconnaître l'oxamide. J'ai voulu néanmoins doser le carbone contenu dans cette matière pour dissiper le moindre doute sur l'identité de cette substance avec l'oxamide ordinaire.

0,3325 de matière desséchée dans le vide, ont donné 0,329 acide carbonique qui correspond à 27,35 p. cent de carbone. On sait que l'oxamide en contient 27,6 p. cent.

Quand on se rappelle ce qui se passe en mettant tout l'éther oxalique en contact avec l'ammoniaque liquide, on est forcé de convenir que sous l'influence de cet agent, l'éther oxalique et l'éther chloroxalique se comportent d'une manière absolument identique. Il est vrai que le premier de ces deux éthers donne, outre l'oxamide, de l'alcool, tandis que l'autre éther donne des produits complexes : mais il n'est pas moins vrai que la décomposition immédiate est la même dans les deux cas, sauf les réactions secondaires qui peuvent avoir lieu plus tard, suivant la nature des molécules qui en résultent.

Action de l'alcool sur l'éther chloroxalique.

L'action de l'alcool sur l'éther chloroxalique est extrêmement compliquée, et si l'on voulait en déterminer toutes les phases et les soumettre au calcul de la théorie, on s'imposerait une tâche presque impossible à remplir. En disant que les produits de cette action s'élèvent à sept et peut-être huit, et que leur quantité relative change suivant la densité de l'alcool, la température à laquelle l'action s'exerce, et la masse sur laquelle on agit, on se persuadera que je n'ai pas exagéré en qualifiant d'impossible la tâche de démêler tous ces phénomènes.

Je m'arrêterai donc au résultat le plus saillant de cette

action, et je glisserai sur tous les autres qui m'ont paru accessoires.

Lorsqu'on met de l'éther chloroxalique en contact avec de l'alcool, on voit se manifester une très légère effervescence due au dégagement d'oxide de carbone, dont le volume est très peu de chose comparativement à la quantité d'éther chloroxalique employée. On trouve quelquefois avec l'oxide de carbone des traces d'acide carbonique, et presque toujours de l'éther chlorhydrique. En outre, la masse s'échauffe, l'éther chloroxalique disparaît en peu de temps, et le liquide acquiert l'aspect jaunâtre. En étendant d'eau ce liquide, il se trouble et laisse déposer une huile légèrement colorée.

Le liquide dans le sein duquel cette huile s'est formée contient de l'acide oxalique, de l'acide chlorhydrique, et deux acides chlorés que je n'ai pas pu séparer l'un de l'autre, mais que je soupçonne l'un des deux être de l'acide chloroxalovinique hydraté.

La première fois que j'ai fait cette expérience sur une échelle assez large pour pouvoir en étudier tous les produits, je n'ai pas malheureusement tenu un compte exact de toutes les circonstances dans lesquelles je me suis placé, de manière que je ne suis plus parvenu depuis à obtenir l'huile, dont j'ai parlé plus haut, dans un suffisant état de pureté : une quantité plus ou moins grande d'éther oxalique (produit de l'action de l'acide oxalique naissant sur l'alcool) accompagnant toujours cette huile, m'a empêché de constater de nouveau les propriétés dont je l'avais trouvée douée la première fois. Heureusement que les réactions qu'elle donne dans certaines circonstances sont tellement tranchées et nettes, qu'on ne peut pas méconnaître sa véritable nature, malgré la présence d'un peu d'éther oxalique.

Tout ce que je vais dire de cette substance se rapporte à un échantillon que j'avais purifié tout simplement par des lavages réitérés, tant que l'eau ne donnait plus aucun signe de contenir ni acide hydro-chlorique, ni acide oxalique. Je l'avais desséché en le laissant, pendant plusieurs jours, dans le vide de la machine pneumatique.

Matière huileuse, légèrement jaunâtre, douée d'une odeur vineuse, ayant une saveur sucrée persistante, mais qui laisse percer un arrière-goût amer; parfaitement neutre, si toutefois elle n'a pas été exposée quelque temps à l'air humide; entre en ébullition vers + 200° cent., mais à cette température elle est déjà colorée; sa pesanteur spécifique, déterminée à + 16,5° cent. est 1,3485, l'eau étant prise pour unité; elle est insoluble dans l'eau, et soluble, en toutes proportions, dans l'alcool et l'éther. L'eau où elle aura séjourné sera faiblement acide, sans contenir pourtant ni acide oxalique, ni acide hydro-chlorique; mise en contact avec une dissolution alcaline, soit froide, soit chaude, elle disparaît; mais les produits qui en résultent sont évidemment différents, car, dans le premier cas, on ne trouvera dans la dissolution ni acide oxalique, ni acide chlorhydrique, tandis que l'on trouve ces deux acides dans le cas opposé. L'ammoniaque liquide ou gazeuse la transforme en une masse cristalline complétement soluble dans l'alcool froid.

I. 0,412 de matière desséchée dans le vide ont donné, par la combustion avec le chrômate de plomb, 0,255 acide carbonique, 0,003 eau.

II. 0,505 ont donné 0,3085 acide carbonique, eau 0,004.

III. 0,528 on donné 0,328 acide carbonique, eau 0,0035;

0,2215 décomposés par la chaux, ont donné 0,562 chlorure d'argent.

	I.	II.	III.
Carbone......	17,11	16,89	17,17
Chlore.......			62,59

En calculant ces résultats d'après l'oxigène évalué par différence et pris pour unité, on arrive à la formule $C^{16}Cl^{10}O^{7}$, ou bien

16 Carbone	=	611,496	=	17,34
10 Chlore	=	2213,250	=	62,79
7 Oxigène	=	700,000	=	19,87
		3524,746		100,00

Mais cette formule est précisément la même que nous avons attribuée à l'acide contenu dans le chloroxalovinate d'ammoniaque, ou, si l'on veut, elle représente l'acide chloroxalovinique libre, moins les éléments d'un atome d'eau : en effet

$C^{16}Cl^{10}O^{7},H^{8}A^{2}O$
Chloroxalovinate d'ammoniaque.

$C^{16}Cl^{10}O^{7},H^{2}O$
Acide chloroxalovinique libre.

$C^{16}Cl^{10}O^{7}$
Huile par l'action de l'alcool sur l'éther chloroxalique.

Il paraît donc que cette matière huileuse n'est que l'acide chloroxalovinique anhydre. Mais avant de nous prononcer sur la véritable nature de cette substance, examinons le résultat d'une de ses réactions les plus saillantes, c'est-à-dire la matière cristalline qui résulte de l'action de l'ammoniaque liquide ou gazeuse.

Pour abréger la description de ces recherches, je dirai en un mot que le produit de l'action de l'ammoniaque sur l'huile que nous venons d'examiner n'est autre chose

que du chloroxaméthane très pur. Je rappellerai que les propriétés du chloroxaméthane sont si tranchées, qu'elles n'exigent pas un examen approfondi pour être reconnues. Néanmoins, j'ai voulu constater mon jugement par le dosage direct du chlore. En voici le résultat :

0,233 de matière obtenue par sublimation ont donné 0,574 chlorure d'argent $=60,77$ pour 100 de chlore.

Le chloroxaméthane contient 61,01.

Le fait bien constaté de la formation du chloroxaméthane par l'action de l'ammoniaque liquide ou gazeuse sur notre huile, nous permet maintenant de demander si l'on peut donner aux analyses que nous avons décrites une autre interprétation que celle qui le ferait considérer comme de l'acide chloroxalovinique anhydre. Sans nous arrêter aux autres réactions, qui toutes s'accordent avec cette manière de voir, nous dirons ce qui se passe lorsque la potasse ou la soude agissent à froid sur l'huile que nous désignerons dorénavant par le nom d'*acide chloroxalovinique anhydre*. Dès que l'acide anhydre est disparu dans la potasse, on fait passer dans la dissolution alcaline un courant d'acide carbonique lavé : on dessèche par le vide, et l'on traite le résidu par l'alcool, qui ne dissout pas le carbonate de potasse ; on dessèche encore dans le vide la liqueur alcoolique, et l'on détermine approximativement la quantité d'alcali contenue dans le résidu. Une fois que l'on a cette donnée, on verse assez d'acide sulfurique étendu pour saturer toute la potasse, et enfin, on répète toutes les opérations que j'ai indiquées pour la préparation de l'acide chloroxalovinique, et l'on finit par obtenir cet acide doué de toutes ses propriétés.

Il est donc évident que le produit huileux donné par la

réaction de l'alcool sur l'éther chloroxalique, est de l'acide chloroxalovinique anhydre.

Une équation très simple rendrait un compte élégant de la formation de cette substance au milieu de l'alcool; mais pour que cette équation fût admissible, il faudrait faire abstraction de tous les autres produits qui se forment dans le même temps. Il vaut donc mieux accepter le fait, sans prétendre l'expliquer.

Tout ce que je viens de dire est relatif, je le répète, à un échantillon qu'il m'a été impossible de reproduire au même degré de pureté; mais trois faits prouveront que dans tous les cas, l'huile produite par l'action de l'alcool sur l'éther chloroxalique est de l'acide chloroxalovinique anhydre, qui étant mélangé avec une plus ou moins grande quantité d'éther oxalique, ne permet pas à l'analyse d'en constater la composition : 1° Si l'on verse de l'ammoniaque sur cette huile, on obtiendra beaucoup de chloroxaméthane, et plus ou moins d'oxamide, suivant que l'huile sera restée plus ou moins longtemps dans l'eau. 2° Plus l'huile reste dans l'eau, plus elle devient riche en chlore et pauvre en carbone, et, dans l'eau, on trouve de l'acide oxalique. Le moment arrive où l'on n'aperçoit plus d'acide oxalique, mais, néanmoins, on obtient de l'oxamide par l'ammoniaque, ce qui prouve que les dernières portions d'éther oxalique sont trop engagées dans le mélange pour se laisser attaquer par l'eau, circonstance qui met en défaut l'analyse. 3° Enfin, si l'on décompose l'huile par les alcalis à froid, on obtient de l'oxalate et du chloroxalovinate de potasse.

Action des alcalis sur l'éther chloroxalique.

Un atome d'éther chloroxalique décomposé par une

dissolution bouillante de potasse, met en liberté un atome d'acide oxalique, et 6 atomes de chlore (1); il doit donc se former un nouveau corps composé de $C^8Cl^4O^4$, en admettant que le chlore enlevé ait été remplacé par une quantité équivalente d'oxigène.

Voici les détails de l'expérience :

I. 0,708 d'éther chloroxalique, décomposés par la potasse, ont donné 0,198 sulfate de chaux = 0,104 acide oxalique anhydre, et 1,230 chlorure d'argent = 0,302 chlore, savoir :

		At.
Acide oxalique anhydre....	14,68	= 1
Chlore..................	42,65	= 5,94

II. 0,801 éther chloroxalique ont donné 0,220 sulfate de chaux = 0,115 acide oxalique anhydre, et 1,391 chlorure d'argent = 0,341 chlore ; ou bien

Acide oxalique anhydre....	14,35	= 1
Chlore..................	42,57	= 6

D'après la théorie, on aurait

Acide oxalique anhydre....	14,70
Chlore..................	43,20

Il reste donc à trouver le corps $C^8Cl^4O^4$ indiqué par les résultats précédents, et qui présenterait la même com-

(1) J'ai dosé l'acide oxalique qui se forme par la décomposition lente de l'éther chloroxalique exposé à l'air humide, et j'ai trouvé à peu près la même quantité que celle donnée par l'action des alcalis. 0,364 d'éther chloroxalique, après dix-huit jours d'exposition à l'air humide, ont laissé 0,055 d'éther inattaqué, et ont produit 0,088 sulfate de chaux = 0,045 acide oxalique anhydre = 14,56 pour cent. J'ai déjà dit au commencement de ce Mémoire, qu'il se formait dans le même temps de l'acide hydro-chlorique et un acide chloré.

position que l'acide malique dont l'hydrogène aurait été remplacé par le chlore.

J'ai fait arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution de soude caustique qui avait servi à la décomposition d'une certaine quantité d'éther chloroxalique, et j'ai évaporé le liquide jusqu'à siccité, à la température de + 100°. Le résidu a été mis en digestion dans l'alcool absolu : le liquide alcoolique évaporé, on a repris le résidu par une nouvelle quantité d'alcool, qu'on a encore évaporée. Ces opérations ont été répétées tant qu'on a pu obtenir un résidu qui ne contenait plus la moindre trace ni d'acide oxalique, ni d'acide hydrochlorique; ce qui n'a été possible, du reste, qu'en prenant la croûte saline qui avait adhéré aux bords de l'évaporatoire. Cette substance à cristallisation foliacée, déliquescente, neutre, amère, ne précipitant ni par le nitrate d'argent, ni par le chlorure de calcium, laissant un résidu de chlorure de sodium par la calcination, a donné à l'analyse des résultats qui s'approchent beaucoup de la composition qu'on lui avait attribuée théoriquement, en la supposant un sel à base de soude, dont l'acide aurait pour formule $C^8Cl^4O^4$. Je ne rapporte pas ces analyses, car elles n'ont pas été assez répétées, et rien n'a été fait pour les contrôler ; d'ailleurs il m'a semblé que l'étude approfondie de l'action des alcalis sur l'éther chloroxalique ne serait intéressante que lorsqu'on pourrait la comparer à l'action des mêmes agents sur l'éther perchloruré. Je préfère donc laisser une lacune dans ce travail, que je comblerai, j'espère, dans quelques mois (1), que de produire des résultats qui, par leur isolement, ne pourraient se prêter à aucune conclusion.

(1) En partant de la seconde moitié du mois de mai, jusqu'à la pre-

On concevra mieux ma pensée, en réfléchissant qu'en général, toutes les actions étudiées dans ce Mémoire ont donné pour résultat des modifications plutôt que des décompositions. Or les modifications subies par l'éther

---

mière moitié du mois de juin, je me suis occupé à préparer l'éther perchloruré de M. Regnault, et pour cela j'ai soigneusement suivi le procédé indiqué par ce chimiste. Mais, à mon grand regret, je n'ai obtenu que du chlorure de carbone de Faraday. Il ne faut pas conclure de cela que l'éther perchloruré ne soit que du sesquichlorure de carbone, car les propriétés de ce dernier corps sont si éloignées de celles dont est doué le produit découvert et analysé par M. Regnault, qu'il est impossible de les confondre.

La différence entre les résultats de M. Regnault et les miens tient, je crois, à ce que M. Regnault a opéré dans l'automne avancé et dans l'hiver, dont la lumière directe est loin d'être aussi intense et aussi chaude que celle du printemps avancé, époque où j'ai fait mes expériences.

Je ne doute donc pas de réussir dans la préparation de ce corps intéressant lorsque les circonstances atmosphériques le permettront, et de me procurer ainsi le moyen de faire des expériences qui devaient nécessairement trouver place dans ce travail.

Je ne puis pas m'empêcher, dans cette circonstance, de signaler les trois limites bien tranchées de l'action du chlore sur l'éther sulfurique.

1re. A la lumière diffuse, le chlore n'enlève que 4 atomes d'hydrogène;

2me. A la lumière directe mais faible, il en enlève 10 atomes;

3me. A la lumière directe intense, l'action déplaçante du chlore s'étend jusqu'à l'oxigène.

Malgré que la détermination de ces trois limites soit indiquée directement par l'expérience, on pourrait demander si la troisième limite est bien la progression de la deuxième, ou plutôt un résultat détaché et dépendant uniquement de la nature particulière de la lumière d'été. Nous connaissons des exemples frappants de substitution progressive, et nous savons qu'un des caractères les plus constants de ce phénomène de progression est le pêle-mêle des produits à différents degrés. Dans le cas de la conversion de l'éther sulfurique en sesquichlorure de carbone, ce pêle-mêle manque complétement, et l'on ne trouve pas la *moindre trace* d'éther perchloruré; de manière qu'on pourrait croire que, dans ce cas, le sesquichlorure de carbone ne provient pas de l'action du chlore et de la lumière intense sur l'éther perchloruré, mais bien sur l'éther sulfurique modifié d'une manière inconnue. Au reste, on verra par l'expérience si l'éther perchloruré se transformera en sesquichlorure de carbone.

chloroxalique peuvent et doivent être comparées aux modifications analogues subies par l'éther oxalique : mais les décompositions de ces deux corps ne pourraient être comparables entre elles, sans que l'on sache d'avance jusqu'à quel point arrive la ressemblance chimique entre l'éther sulfurique et l'éther perchloruré.

Résumé et conclusions.

L'hydrogène de l'éther oxalique peut être complétement remplacé par une quantité équivalente de chlore. L'éther chloroxalique qui en résulte donne de l'oxamide par l'ammoniaque liquide, et il donne par l'ammoniaque gazeuse le chloroxaméthane, corps comparable sous tous les rapports à l'oxaméthane. Le chloroxaméthane, par l'action de l'ammoniaque liquide, se transforme en chloroxalovinate d'ammoniaque d'où l'on peut tirer, par des moyens appropriés, l'acide chloroxalovinique, qui diffère de l'acide oxalovinique en ce qu'il contient du chlore au lieu d'hydrogène. Cet acide peut être obtenu à l'état anhydre, en faisant agir l'alcool sur l'éther chloroxalique, qui peut aussi donner naissance à un acide chloré particulier par l'action oxigénante des alcalis.

Un des résultats les plus saillants de ces expériences est, à mon avis, la conservation des propriétés chimiques de l'éther oxalique, après qu'il a perdu 10 atomes d'hydrogène, et gagné 10 atomes de chlore. On connaît, il est vrai, d'autres exemples d'une pareille conservation, mais en général ils sont tirés des réactions produites par la décomposition de la molécule chimique de la substance examinée, ce qui pourrait ne pas paraître aussi péremptoire, comme dans le cas où il n'y aurait pas de décomposition, mais simple modification.

Que l'on examine le tableau suivant, où sont consignés comparativement toutes les transformations de l'éther oxalique, et de l'éther chloroxalique et l'on sera bientôt convaincu qu'une des séries n'est que la répétition de l'autre.

Je n'ai pas adopté de formule rationnelle pour l'éther oxalique, car cela m'a semblé inutile. Quelle que soit la théorie que l'on adoptera pour interpréter la constitution de l'éther oxalique, la ressemblance des deux séries n'en sera pas moins frappante.

Éther oxalique et ses dérivés.	Éther chloroxalique et ses dérivés.
$C^{12}H^{10}O^{4}$	$C^{12}Cl^{10}O^{4}$.
Éther oxalique..........	Éther chloroxalique.
$C^{12}H^{10}O^{4},C^{4}O^{3}$	$C^{12}Cl^{10}O^{4},C^{4}O^{3}$.
Acide oxalovinique......	Acide chloroxalovinique.
$C^{12}H^{10}O^{4},C^{4}O^{3},H^{2}O$.....	$C^{12}Cl^{10}O^{4},C^{4}O^{3},H^{2}O$.
Acide oxalovinique hydraté.	Acide chloroxalovinique hydraté.
$C^{12}H^{10}O^{4},C^{4}O^{3}BO$.......	$C^{12}Cl^{10}O^{4},C^{4}O^{3}BO$.
Oxalovinates	Chloroxalovinates.
$C^{12}H^{10}O^{4},C^{4}O^{2}Az^{2}H^{4}$	$C^{12}Cl^{10}O^{4},C^{4}O^{2}Az^{2}H^{4}$.
Oxaméthane............	Chloroxaméthane.
$C^{4}O^{2}Az^{2}H^{4}$	$C^{4}O^{2}Az^{2}H^{4}$.
Oxamide...............	Oxamide.

Il n'y a pas longtemps, si, d'après l'inspection de ce tableau, on avait dit que l'éther chloroxalique n'était, chimiquement parlant, que de l'éther oxalique qui contenait du chlore au lieu d'hydrogène, on n'aurait fait aucune objection. Il n'en est pas ainsi peut-être aujourd'hui; mais cette manière de dire n'en sera pas moins l'expression la plus simple et la plus pure de l'expérience.

Il résulte également de ces recherches qu'on est parvenu à enlever tout l'hydrogène à l'éther sulfurique en combinaison, si toutefois l'éther oxalique contient de l'éther sulfurique. Quel rapport y a-t-il entre l'éther sulfurique et l'éther sulfurique perchloruré ? Existe-t-il une analogie entre l'éther sulfurique perchloruré libre, et l'éther sulfurique perchloruré combiné? Des circonstances imprévues m'ont forcé d'ajourner l'examen de ces questions.

Recherches sur les quantités de chaleur dégagée dans les combinaisons chimiques;

PAR M. HESS.

(Lettre à M. Arago.)

J'avais trouvé antérieurement que, quand deux substances se combinent entre elles en plusieurs proportions, les *quantités de chaleur dégagées par ces différentes combinaisons se trouvent entre elles dans un rapport simple et multiple*. L'importance de ce fait, dont je considère l'énoncé comme une loi générale, m'a forcé de répéter mes expériences avec soin ; en voici les résultats. La chaleur dégagée est exprimée par la quantité d'eau qu'une partie d'acide (supposé toujours anhydre), élève de 1° cent.

Acide employé.	Eau ajoutée.	Chaleur dégagée.	Multiples.
$\dddot{S}$.....	$\dot{H}$............	310,86..	8
$\dot{H}\dddot{S}$.....	$\dot{H}$............	77,86..	2
$\dot{H}^2\dddot{S}$.....	$\dot{H}$............	38,9...	1
$\dot{H}^3\dddot{S}$.....	$3\dot{H}$............	38,9...	1
$\dot{H}^6\dddot{S}$.....	$x\dot{H}$ (excès d'eau).	38,9..	1

Si au lieu d'opérer directement, en produisant la combinaison de l'eau et de l'acide sulfurique en proportions fixes, on mêle l'acide (de la composition indiquée dans le tableau) à un excès d'eau, suffisant pour dégager toute la chaleur du mélange de l'acide à l'eau, on obtient les nombres suivants :

Acide employé.	Chaleur dégagée.	Multiples.	Différences.
$\dddot{S}$......	513,96......	13	 8
$\dot{H}\dddot{S}$......	194,56......	5	 2
$\dot{H}^2\dddot{S}$......	116,7.......	3	 1
$\dot{H}^3\dddot{S}$......	77,8.......	2	 1
$\dot{H}^6\dddot{S}$......	38,9.......	1	

Plus tard, je compte reprendre ces expériences dans le but de parvenir à des résultats aussi rigoureux que possible; pour le moment, la chose essentielle était certainement de découvrir un rapport général qui permît d'interpréter avec succès les recherches ultérieures. Ces recherches m'ont conduit à la loi suivante :

Une combinaison ayant eu lieu, la quantité de chaleur dégagée est constante, soit que la combinaison s'opère directement, soit qu'elle ait lieu indirectement et à différentes reprises.

Si l'on sature une base par l'acide sulfurique, on trouve qu'un acide plus fort dégage plus de chaleur qu'un acide plus faible; mais, qu'on ajoute à la chaleur dégagée par l'acide plus faible la quantité de chaleur dégagée par l'eau, pour le ramener à cet état de dilution, et l'on aura un nombre constant.

Acide employé.	Chaleur dégagée par l'ammoniaque.	Chaleur dégagée par l'eau.	Sommes
$\dot{H}\dddot{S}$.....	595,8.....	....	595,8
$\dot{H}^2\dddot{S}$.....	518,9.....	77,8..	596,7
$\dot{H}^3\dddot{S}$.....	480,5.....	116,7..	597,2
$\dot{H}^6\dddot{S}$.....	446,2.....	155,6..	601,8
	Moyenne..............		597,8

J'ajouterai encore les chiffres fournis par la potasse, et qui m'ont coûté le plus de peine à vérifier.

Acide employé.	Chaleur dégagée par la potasse.	Chaleur dégagée par l'eau.	Sommes.
$\dot{H}\dddot{S}$.....	597,2.....	....	597,2
$\dot{H}^2\dddot{S}$.....	527,1.....	77,8..	604,9
$\dot{H}^3\dddot{S}$.....	483,4.....	116,7..	600,1
$\dot{H}^6\dddot{S}$.....	445,4.....	133,6..	601,8
	Moyenne.............		601.

On obtient des résultats tout-à-fait semblables avec la soude et la chaux; toutes ces bases dégagent avec l'acide sulfurique la même quantité de chaleur. Ceci m'amène à vous parler de la thermo-neutralité; mais comme je ne pourrais le faire sans dépasser les bornes de cette lettre, je me réserve ce sujet pour une autre fois.

Si l'on applique la loi des proportions multiples aux recherches de M. Dulong, on s'aperçoit de suite que la chaleur dégagée par la combustion du carbone rentre dans cette loi, et l'on trouve que dans la formation de l'acide carbonique, la quantité dégagée par le premier atome d'oxigène est à la quantité dégagée par le second

comme 3 : 2. On retrouve encore un rapport semblable pour les deux oxides du cuivre. Appliquons ceci à la combustion du charbon dans le haut-fourneau, et nous trouverons que deux atomes d'oxigène, employés à produire de l'oxide de carbone, dégagent 6 de chaleur; tandis qu'ils ne dégageraient que 5 s'ils étaient employés à produire de l'acide carbonique. On peut se demander pourquoi l'oxide de fer, mêlé au charbon et fortement échauffé sur un point, ne continue-t-il pas à opérer la combustion du charbon, et n'est-il pas réduit en fer? Admettons, pour la chaleur dégagée par l'oxigène combiné au fer, un rapport semblable que pour le carbone, et nous trouverons que si le peroxide est $2\dot{F}e + O$, la chaleur totale, dégagée par les trois atomes d'oxigène, sera 8, tandis que ces trois atomes, employés à produire du protoxide, auraient dégagé 9 de chaleur. Ils ne contiennent donc plus que $\frac{1}{9}$ de chaleur disponible, ce qui paraît être insuffisant pour entretenir le mélange à la température requise. Le résultat n'est pas saillant dans ce cas, parce que le nombre d'atomes d'oxigène est très limité. Mais considérons la poudre à canon, ou un mélange de salpêtre et de charbon. Pourquoi brûle-t-il si facilement? Nous supposerons, pour l'acide nitrique, une série analogue à celle que nous avons vue plus haut. Soit la quantité de chaleur dégagée par le premier atome d'oxigène 16, par le second 8, par le troisième 4, par le quatrième 2, et par le cinquième 1. La somme de la chaleur dégagée serait 31, tandis que la chaleur totale serait 5×16, ou 80. La combinaison contient donc encore les $\frac{5}{8}$ de chaleur disponible, qui, si l'on a encore égard à la chaleur correspondante à l'excès d'affinité du carbone pour l'oxigène sur celle de l'azote, nous explique suffisamment la chaleur

dégagée par la combinaison du mélange. Un des cas qui se présenteront le plus souvent à résoudre certainement, est celui de savoir si une combinaison de trois atomes (telle que $\ddot{\mathrm{Mn}}$) est R + 2O, ou RO + O. Dans toutes les décompositions chimiques, on néglige d'ordinaire d'avoir égard aux quantités de chaleur dépensées. Nous croyons, par exemple, avoir suffisamment expliqué la préparation de l'oxigène par l'équation suivante $\ddot{\mathrm{Mn}}$ et $\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}} = \dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{S}}$ et O et $2\dot{\mathrm{H}}$. Si ces formules étaient la traduction exacte du phénomène, la chaleur nécessaire pour produire la décomposition serait constante depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération; mais elle ne l'est pas. On n'a qu'à faire l'expérience avec une lampe à esprit-de-vin, qui permette de bien régler la chaleur, et l'on trouvera que l'opération se partage en deux périodes très distinctes. On obtient d'abord $2\ddot{\mathrm{Mn}}$ et $3\dot{\bar{\mathrm{H}}}\dddot{\mathrm{S}} = \dot{\bar{\mathrm{Mn}}}\,\dddot{\mathrm{S}} + \bar{\mathrm{H}}$ et O et $\bar{\mathrm{H}}$, c'est-à-dire qu'il ne se dégage que le quart de l'oxigène du peroxide ($\ddot{\mathrm{Mn}}$). Si l'on augmente alors considérablement la chaleur, on obtient encore exactement la même quantité d'oxigène que la première fois, plus de l'acide sulfurique hydraté, et vous avez en définitive

$$\dot{\bar{\mathrm{Mn}}}\dddot{\mathrm{S}}^{3} + \bar{\mathrm{H}} = 2\dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{S}} \text{ et } \dot{\bar{\mathrm{H}}}\dddot{\mathrm{S}}.$$

La seconde loi énoncée plus haut nous conduit à des résultats non moins intéressants. M. Ure a publié, comme vous l'avez vu (*The Athenæum*, 1839, n° 620) des recherches sur la quantité de chaleur dégagée par plusieurs houilles. De ces expériences il tire le résultat que la méthode généralement usitée jusqu'à présent, et qui consiste à mesurer l'effet utile d'un combustible par la quantité d'oxigène qu'il exige pour sa combustion, doit être

rejetée. M. Ure trouve que plus une houille contient d'hydrogène, et moins elle donne de chaleur, ce qu'il attribue à la formation de vapeurs qui absorbent une portion du calorique. J'apprécie d'autant plus cette expérience, que l'auteur, qui n'en connaissait pas la cause, donne une explication évidemment fausse, vu que la combustion finale ne donne, abstraction faite des matières étrangères, que des gaz. Or, voici ce qu'il en est : la somme de chaleur correspondante à une certaine quantité d'eau et d'acide carbonique, que nous supposons provenir de la combustion, *étant constante*, il est évident que si l'hydrogène se trouvait combiné antérieurement au carbone, cette combinaison n'a pas pu avoir lieu sans dégagement de chaleur; cette quantité déjà éliminée, ne peut plus se retrouver dans la quantité dégagée par la combustion définitive. Il en résulte pour la pratique, la règle fort simple, qu'*un combustible composé dégage toujours moins de chaleur que ses éléments, pris séparément*. Un coup d'œil jeté sur les expériences de M. Dulong suffira pour vous convaincre qu'elles se prêtent très bien à ce mode d'interprétation. Quand nous connaîtrons mieux les quantités de chaleur dégagées par la combinaison de plusieurs éléments, la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une substance organique deviendra un élément important, et qui nous conduira à une connaissance plus intime de sa constitution. J'ai la pleine conviction que nous n'aurons une idée précise des phénomènes chimiques que quand nous parviendrons à indiquer dans nos formules les rapports du calorique comme nous indiquons aujourd'hui le chiffre relatif des atomes pondérables; au moins la thermo-chimie promet-elle de nous dévoiler les lois encore secrètes de l'affinité.

Recherches sur les fumerolles;

PAR MM. MELLONI ET PIRIA.

(Lettre à M. Arago.)

Quelque temps après mon arrivée à Naples, je fis une excursion au lac d'Agnano et à la Solfatare : plusieurs personnes m'avaient recommandé en partant de répéter une expérience fort curieuse sur les fumerolles (*fumaiuoli*) qui se trouvent parsemées en assez grande quantité sur le sol de ces anciens cratères volcaniques.

Les fumerolles sont des traînées plus ou moins visibles de fumée provenant de la précipitation de la vapeur aqueuse, du soufre extrêmement divisé, ou autre corps solide ou liquide tenu en dissolution par les gaz qui s'échappent des entrailles de la terre au travers de petites fentes, ou trous, souvent imperceptibles. Aussitôt que l'on approche de l'une d'elles un morceau d'amadou allumé, on voit la fumée augmenter de volume et d'épaisseur : le phénomène est encore plus prononcé lorsque la fumerolle surgit dans l'intérieur d'une grotte, ou d'un espace limité quelconque, tel que les petites salles à bain de vapeur naturelle établies sur les bords du lac d'Agnano; alors un filet à peine visible de fumée se transforme souvent dans une espèce de nuage blanchâtre et fort dense qui envahit peu à peu toute la capacité ambiante.

A la première inspection de ce fait, il me parut évident qu'on ne saurait l'expliquer mécaniquement, c'est-à-dire que ce n'est point la chaleur de l'amadou qui, en produisant une raréfaction dans la masse de fluide superposé au sol, imprime un surcroît de vitesse à l'écoulement du gaz fumant, et en soutire ainsi une plus grande proportion dans un temps donné. En effet, l'exhalation de la fumée n'est pas du tout en rapport avec la quantité de chaleur développée par le corps incandescent : une parcelle embrasée d'amadou exerce une influence sensiblement égale à celle d'un large morceau allumé de cette même subs-

tance ; de plus, si l'on opère sur les terrains qui contiennent dans une petite étendue un certain nombre de fumerolles, on ne tarde pas à se convaincre que l'action une fois excitée ne se propage pas par voie de raréfaction. Je remarquai sur un des versants intérieurs de la Solfatare un espace de 3 à 4 mètres carrés de surface presque entièrement cerné par une couronne de fumerolles. Lorsque, dans un instant de calme, je faisais approcher des bords de cet espace un cigare allumé, on voyait la surexcitation de fumée se produire, non-seulement dans la fumerolle en contact avec le cigare et ses voisines, mais dans toute la série environnante, jusqu'à l'extrémité la plus éloignée, c'est-à-dire à cinq ou six pieds de distance; et cela sans aucun changement de direction dans les traînées de fumée, qui continuaient à s'élever verticalement au lieu de s'incliner vers le corps embrasé, comme elles l'auraient fait infailliblement si l'effet dérivait de la raréfaction produite par la chaleur dans le mélange gazeux.

Or si le phénomène ne tire pas son origine des mouvements imprimés au gaz par la présence du corps chaud, il faut nécessairement l'attribuer à une action chimique; alors on conçoit l'espèce d'indépendance qui existe entre l'intensité de l'effet produit et le nombre de points incandescents ; alors on comprend aussi comment la surexcitation se communique de l'une à l'autre fumerolle sans causer aucun changement dans la direction naturelle des traînées de gaz.

Je communiquai, sur le lieu même de l'observation, ces remarques si simples et si concluantes à M. Piria, qui avait eu la complaisance de m'accompagner, et je l'engageai à étudier attentivement ce genre d'action, qui me semblait digne du plus grand intérêt : le jeune chimiste napolitain me promit de le faire, et maintenant je reçois de lui une note qui contient les principaux résultats de ses premières recherches. Vous allez juger vous-même, mon cher ami, combien ces résultats sont importants pour certaines branches de la chimie, et pour l'explication de divers phénomènes géologiques. Voici la traduction de sa lettre :

« Les premières tentatives que j'ai faites pour me rendre raison du phénomène furent dirigées à le reproduire

artificiellement dans mon laboratoire. Je commençais à agir séparément sur l'hydrogène sulfuré dont l'existence dans les gaz des fumerolles de la Solfatare ne saurait être douteuse pour quiconque a visité ces localités; et, pour faire cette expérience commodément, j'introduisis dans un récipient de verre un mélange d'eau, de sulfure de fer et d'acide sulfurique : j'adaptai au col de ce récipient un bouchon au travers duquel je fis passer le col d'une bouteille à fond coupé et renversée en guise d'entonnoir. L'hydrogène sulfuré dégagé dans le premier récipient, passe dans le second, et s'y mêle à une grande quantité d'air atmosphérique qui pénètre librement par la partie supérieure. Si l'on introduit dans cette dernière partie de l'appareil un petit morceau d'amadou embrasé, ou tout autre corps en combustion, on voit apparaître d'épaisses fumées blanchâtres qui commencent tout près du corps en combustion et se propagent en très peu de temps sur tous les points de la masse fluide.

» Pour savoir quels sont les produits qui se forment dans cette réaction, je suspendis un gros morceau de charbon ardent au milieu d'un matras, où je fis arriver un courant d'hydrogène sulfuré. Les fumées blanches se montrèrent aussitôt que le gaz vint au contact du charbon, et remplirent en peu d'instants toute la capacité du récipient. L'expérience finie, je trouvai dans l'intérieur du vase une grande quantité d'acide sulfureux, quelques traces de soufre, et beaucoup d'eau déposée sur les parois sous forme de rosée : les éléments de l'hydrogène sulfuré se combinent donc avec l'oxigène de l'air, et forment de l'eau et de l'acide sulfureux. Quant au soufre, ce n'est à mon avis, qu'un produit secondaire, que l'on doit attribuer à la réaction de l'eau et de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré qui n'a pas encore subi la décomposition : car il est bien connu que le simple contact de ces trois corps donne lieu à une formation d'eau et à un dépôt de soufre. Il faut donc considérer dans le phénomène en question deux actions bien distinctes : l'action directe excitée par le charbon ardent entre l'hydrogène et le soufre du gaz, et l'oxigène de l'atmosphère, qui donne pour produits de l'eau et de l'acide sulfureux; et l'action secondaire de ces premiers produits sur le gaz indécomposé,

d'où résulte une nouvelle précipitation d'eau et un dépôt de soufre. Ainsi près du corps incandescent la fumée se compose de vapeur aqueuse, et plus loin de vapeur aqueuse et de soufre extrêmement divisé.

» Maintenant il fallait voir quelle était la nature de l'action exercée par le charbon incandescent. J'introduisis dans le matras une baguette de verre chauffée jusqu'au rouge. Il n'y eut pas la moindre réaction entre les éléments des deux gaz : cela prouve d'une manière décisive que la chaleur n'est pas la cause unique du phénomène. D'autre part le fer métallique et presque tous ses composés naturels, le fer oligiste, le fer titanifère, la pyrite elle-même, substitués à la baguette de verre, se comportèrent exactement comme le charbon. Au contraire, le cuivre, le zinc et l'antimoine ne produisirent ni vapeur d'eau, ni acide sulfureux, quelle que fût la température où on les portait avant de les introduire dans le mélange d'air atmosphérique et d'hydrogène sulfuré ; ces métaux se couvrent toutefois, comme le fer, d'une légère couche de sulfure, et se comportent, chimiquement parlant, de la même manière. D'ailleurs, nous avons vu la pyrite et le charbon ne s'approprier aucun des éléments de l'hydrogène sulfuré, et exciter cependant la réaction de ces éléments sur l'oxigène de l'air.

» D'après ces expériences, et beaucoup d'autres qu'il serait trop long de décrire ici, je pense que l'on doit placer le phénomène qui nous occupe dans la classe, déjà si étendue, des actions chimiques dont l'origine est encore enveloppée d'obscurité; actions que M. Berzélius a réunies, dans ces derniers temps, sous la dénomination générique de forces catalytiques. Le fer et le charbon sont au mélange d'air atmosphérique et d'hydrogène sulfuré, ce qu'est l'éponge de platine au mélange d'oxigène et d'hydrogène, ou bien l'argent à l'eau oxigénée, le ferment au sucre.

» L'action du fer et de ses composés me fit soupçonner que les laves volcaniques et autres corps ferrugineux, pourraient bien se comporter de la même manière. Et en effet ayant tenté l'expérience avec plusieurs espèces de laves du Vésuve et de la Solfatare, j'eus la satisfaction de voir mes prévisions accomplies : je dirai même que le résultat dépassa mon attente; car j'ai trouvé des laves ba-

saltiques qui agissent avec une énergie supérieure à celle du fer et du charbon. D'après cela, il est évident que les laves des cavités souterraines de la Solfatare, et des volcans analogues, possédant la température élevée de l'intérieur, et se trouvant en même temps au contact de l'air atmosphérique et des courants ascendants d'hydrogène sulfuré, doivent nécessairement réagir sur ces gaz, comme dans notre expérience, et produire de l'eau en vapeur et de l'acide sulfureux, puis des nuages composés de vapeur aqueuse et de soufre extrêmement divisé. C'est ainsi, selon toute probabilité, que se forment d'abord les fumerolles, et successivement la grande quantité de soufre qui existe dans toutes les parties du sol traversées plus ou moins directement par ces torrents continus de matières gazeuses.

» On conçoit aussi comment les produits de l'action des laves sur les gaz qui les entourent engendrent les sulfates simples ou composés que l'on trouve si abondamment répandus sur le plan de la Solfatare. En effet, l'acide sulfureux doit décomposer lentement les laves, et se combiner avec les oxides métalliques qu'elles renferment, de manière à produire des sulfites qui se convertiront peu à peu en sulfates en absorbant l'oxigène de l'air atmosphérique.

» L'hydrogène sulfuré et les laves portées à une certaine température sont-ils les seuls corps qui par leur présence simultanée réagissent sur les éléments de l'air atmosphérique? Cela ne me paraît guère probable, et je pense, au contraire, que l'on doit trouver des exemples d'un genre d'action tout-à-fait analogue dans quelque autre substance, et dans l'acide hydro-chlorique qui se dégage continuellement du Vésuve et des volcans en pleine activité : de là sans doute la formation de l'acide nitrique, des nitrates et des hydro-chlorates d'ammoniaque, substances si communes dans la nature et si difficiles à former dans le laboratoire du chimiste par la réunion immédiate de leurs éléments. C'est vers ce but que tendront maintenant mes recherches ultérieures. »

Erratum. — Page 221, ligne 9, *au lieu de* l'éther lampique, *lisez* l'acide lampique.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1840.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈT.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	756,20	+21,4		754,95	+25,8		754,29	+26,6		755,22	+19,4		+28,0	+13,3	Nuageux....	O. S. O.
2	754,55	+21,1		758,58	+24,9		752,47	+26,2		751,43	+20,4		+28,0	+11,9	Beau................	S. O.
3	749,73	+18,4		748,95	+22,0		748,51	+22,8		751,73	+14,2		+23,9	+15,3	Couvert.............	S. O. fort.
4	755,21	+15,8		756,15	+19,7		756,30	+21,9		756,43	+16,9		+22,7	+10,5	Nuageux.............	O. assez fort.
5	754,00	+18,1		754,06	+18,0		752,96	+19,5		754,00	+14,9		+19,9	+15,0	Pluie..................	O.
6	755,17	+16,6		754,57	+19,4		753,06	+20,8		750,24	+14,0		+21,0	+10,9	Couvert.............	S. O.
7	752,12	+16,7		752,96	+18,7		754,00	+16,8		756,14	+12,6		+21,1	+11,1	Couvert.............	O. S. O. viol.
8	756,18	+18,0		755,89	+19,9		755,08	+20,2		753,47	+15,4		+20,9	+10,0	Couvert.............	O. S. O.
9	753 72	+16,2		756,46	+18,8		757,05	+19,4		758,93	+14,0		+21,0	+11,9	Quelques éclaircies...	O. S. O.
10	758,77	+17,3		758,03	+19,7		757,39	+16,2		757,09	+14,5		+21,8	+ 9,5	Très nuageux.........	O. S. O.
11	756,55	+16,6		756,29	+18,8		755,98	+18,2		756,79	+13,0		+18,9	+11,5	Nuageux.............	N.
12	756,66	+19,0		755,93	+19,1		755,81	+17,9		756,12	+11,0		+22,0	+10,4	Nuageux.............	O. N. O.
13	755,58	+14,0		753,25	+17,4		755,78	+15,8		758,53	+13,1		+18,0	+ 8,4	Nuageux.............	O. N. O.
14	762,91	+14,0		762,87	+17,5		763,49	+17,6		764,79	+15,6		+19,4	+ 7,9	Très nuageux.........	N.
15	765,40	+19,1		764,51	+20,4		763,22	+22,3		762,70	+18,6		+24,2	+ 9,0	Beau................	N. O.
16	761,12	+22,8		759,34	+24,2		757,54	+26,4		755,91	+20,0		+28,2	+11,0	Beau................	E. S. E.
17	756,47	+18,0		756,18	+19,9		755,45	+21,4		756,13	+15,8		+23,0	+12,6	Éclaircies............	O.
18	754,70	+15,5		753,79	+21,1		753,24	+24,2		753,20	+21,3		+24,2	+11,8	Couvert.............	O.
19	751,90	+20,0		751,06	+24,4		747,74	+27,2		747,90	+18,6		+29,1	+16,0	Vaporeux............	S.
20	748,45	+19,9		749,01	+22,4		749,37	+22,4		749,37	+18,0		+23,0	+14,1	Couvert.............	S. O.
21	749,15	+19,7		749,51	+21,9		749,88	+21,2		752,00	+14,1		+22,3	+14,0	Couvert.............	S. O.
22	753,29	+18,8		753,23	+21,9		754,08	+18,3		755,76	+14,1		+23,8	+10,4	Très nuageux.........	S. O.
23	758,59	+17,0		758,58	+19,4		758,66	+20,0		760,16	+16,0		+22,2	+10,3	Très nuageux.........	O.
24	759,97	+19,7		758,82	+22,9		758,14	+20,5		757,38	+17,4		+23,8	+13,0	Couvert.............	O.
25	755,56	+16,1		755,11	+17,8		753,98	+19,6		751,48	+16,8		+20,9	+12,4	Couvert.............	S. S. O
26	749,19	+14,7		748,62	+14,3		748,65	+17,0		750,33	+13,7		+18,3	+13,4	Pluie abondante......	S.
27	753,65	+14,4		754,51	+18,4		754,57	+16,8		757,16	+14,8		+18,9	+11,4	Couvert.............	O.
28	760,32	+18,4		759,18	+20,5		760,23	+20,4		761,00	+17,0		+21,0	+10,5	Très nuageux.........	O. S. O.
29	761,97	+19,8		761,78	+21,8		761,50	+23,1		761,54	+20,1		+24,3	+15,4	Nuageux.............	O.
30	761,24	+23,1		759,48	+25,2		758,63	+25,2		759,12	+19,3		+27,8	+14,1	Couvert.............	E.
31	759,55	+17,3		759,27	+20,3		758,85	+22,4		760,48	+16,5		+23,6	+15,4	Couvert.............	O. N. O.

Des brises de jour et de nuit autour des montagnes ;

PAR M. J. FOURNET,

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Considérations générales et observations préliminaires.

Depuis longtemps la météorologie possède un certain nombre de faits qui échappent pour ainsi dire à l'attention parce qu'ils ne sont pas groupés de manière à constituer un corps scientifique, et dans cette classe on peut ranger les espèces de marées périodiques auxquelles est assujétie l'atmosphère des pays montagneux.

Ces oscillations se traduisent en brises dont l'intensité varie suivant les localités, mais en général elles acquièrent leur maximum d'énergie lorsqu'elles sont forcées d'enfiler des passages étroits, tels que les vallées, les gorges, les défilés.

Par exemple en Alsace, à l'embouchure de la grande vallée de Münster, chaque soir, pendant les journées calmes et chaudes, on observe un de ces courants dont l'écoulement continue toute la nuit, de manière à répandre, à une assez grande distance dans les plaines de Colmar, une fraîcheur dont j'ai eu maintes occasions de ressentir l'agréable effet à la suite des excursions entomologiques de ma jeunesse.

Il reçoit dans la langue du pays le nom de Thalwind, ou *Vent de vallée*, dénomination que l'on doit conserver parce qu'elle exprime très bien le principal résultat du phénomène.

Un autre vent analogue qui a été aussi signalé depuis un temps immémorial, est celui de Nyons, dans le département de la Drôme, où il est connu sous le nom de *Pontias*.

D'après M. Gras et les autres auteurs qui en ont parlé, tous les jours, à 9 ou 10 heures du soir en été, et dès six heures en hiver, ce vent froid se fait sentir en sortant d'une gorge étroite, profonde, sinueuse, qui se prolonge sur près de deux lieues, en aboutissant d'une part dans les plaines du Rhône, près de Nyons, et de l'autre dans une vallée très large encaissée au milieu des montagnes de la Drôme. Il s'accroît progressivement toute la nuit jusqu'au lever du soleil; mais sitôt que cet astre a paru sur l'horizon, il décroît et cesse enfin entièrement lorsqu'au bout de quelques heures ses rayons ont acquis assez de force pour échauffer la terre.

Il est beaucoup plus froid et plus violent en hiver qu'en été, et la température qu'il amène est quelquefois telle, qu'on l'a vu congeler la vapeur aqueuse de l'atmosphère. Même en été cette fraîcheur est assez prononcée pour être très sensible dans les matinées. Malgré sa constance remarquable, il éprouve des interruptions ou des ralentissements, suivant que les circonstances deviennent plus ou moins favorables à son établissement. Ainsi pendant les accablantes chaleurs estivales, lorsque la terre, échauffée par un soleil brûlant, n'a pas le temps de se refroidir dans le court intervalle des nuits, il paraît comme étouffé; il en est de même lorsqu'il pleut ou que le ciel est couvert de nuages pendant toute la nuit, ce qui est rare à Nyons. Les neiges, au contraire, paraissent avoir une grande influence sur sa production, car il ne s'est pas fait sentir dans les hivers 1639 et 1640, où il n'y en eut point.

On conçoit d'après cela qu'il ne parcourt pas toujours le même espace; en hiver, ou bien immédiatement avant ou après les pluies, il descend quelquefois jusqu'au Rhône, après un trajet de sept lieues; mais en été, ou lorsque le temps est serein, ses promenades sont plus courtes et ne s'étendent qu'à une lieue au-dessous de Nyons; il y a même des nuits qu'il dépasse à peine la ville.

Il ne règne point dans les régions supérieures de l'atmosphère, ni même au-dessus des coteaux qui avoisinent Nyons, en sorte qu'il semble s'écouler tout entier par le défilé à l'entrée duquel la ville est bâtie.

Son souffle n'est pas parfaitement égal; il offre des renflements périodiques d'intensité qui se succèdent à quelques minutes d'intervalle, et ces renflements sont surtout sensibles lorsque le vent du midi vient entraver sa sortie; il s'échappe alors par bouffées irrégulières et avec d'autant plus d'impétuosité qu'il est plus retenu.

On le sent encore quand on remonte le défilé pour entrer dans la gorge supérieure, mais sa force va toujours en décroissant à mesure qu'on s'élève, et il disparaît presque entièrement lorsque après deux ou trois kilomètres de marche, on est arrivé au rocher qui limite le territoire d'Aubres.

Pour terminer j'insisterai encore spécialement sur une circonstance dont la connexion de réciprocité avec celui-ci n'a pas assez fixé l'attention des observateurs, bien qu'ils en aient signalé les détails. Dans la même vallée, mais un peu plus haut, il s'élève ordinairement, vers le milieu de la journée, un vent froid appelé la Vésine, c'est-à-dire *mauvais vent*, qui, remontant la rivière d'Eygues, franchit le défilé où le village des Pilles est bâti, et se perd dans une vallée plus large qui lui succède;

il augmente de violence à mesure que la chaleur devient plus forte.

On doit donc voir ici deux effets périodiques opposés, savoir un vent nocturne et un vent diurne contraires l'un à l'autre, suivant les heures de la journée, et agissant dans les circonstances locales susceptibles de se prêter avec le plus d'efficacité à leur développement. La suite fera mieux sentir l'importance de l'extension que je viens de donner au phénomène de Nyons.

La vallée d'Eygues n'est pas la seule de ce département qui soit susceptible de manifester ces courants d'air; à Saillans, où le bassin de la Drôme est très rétréci, il règne un vent également frais que l'on nomme Solore et qui suit le cours de la rivière. D'après Chorier, lorsqu'il souffle avec violence, c'est un présage de pluie assuré : on en cite encore de pareils à Châteauneuf-de-Bordette, à Bénivai, à Saint-Mai et à Venterol, localités qui sont toutes situées à l'étranglement d'une vallée ou à l'entrée d'une gorge. Dans un voyage que j'ai eu occasion de faire dans le Vercors, durant les premières journées du printemps de l'année 1838, j'en ai aussi ressenti d'analogues au débouché des gorges de Sainte-Eulalie et de Saint-Laurent-en-Royans, et leur effet était d'autant plus prononcé, qu'alors les plaines environnantes se trouvaient déjà fortement échauffées, tandis que la masse d'air descendant, la nuit, des sommités neigeuses subalpines, possédait une température très basse, en sorte qu'il suffisait de quelques pas pour passer d'une atmosphère tiède dans une zone presque glaçante.

Jusqu'à présent il n'a été question que d'effets très prononcés, à cause des circonstances locales; mais on se tromperait si l'on croyait qu'ils sont uniquement propres aux

seules dépressions profondes du sol; quelques passages des voyages de de Saussure nous démontrent qu'ils appartiennent à toutes les déclivités, à toutes les rampes, et qu'ils se manifestent jusque sur les plus hautes sommités.

C'est par ces vents verticaux qu'il explique quelques anomalies des mesures barométriques prises dans les vallées resserrées; c'est en vertu de la même cause qu'il a vu des papillons entraînés jusque auprès des dernières cimes du mont Blanc, où ils expiraient de la fatigue d'une longue lutte; c'est enfin ainsi que pendant les belles nuits de sa mémorable station sur le col du Géant, son hygromètre marchait constamment au sec; il voyait alors dans la soirée les vapeurs se condenser et descendre d'abord à son niveau, où elles produisaient en passant la rosée et l'humidité du soir; ensuite elles continuaient de descendre et de s'entasser dans le fond des vallées, et pendant ce temps l'air ambiant de la cime s'épurait et se desséchait de plus en plus. Cette action était tellement prononcée, que la plus grande sécheresse qu'il ait trouvée, durant ses quatorze jours d'observation, a régné pendant la nuit, savoir, 66°,3 de l'hygromètre à minuit, et même seulement 52°,5 à quatre heures du matin; et certes ce n'était pas la chaleur qui occasionnait cette siccité, car à minuit le thermomètre indiquait seulement +0°,13 au-dessus de la glace fondante, e mêm e à quatre heures du matin il marquait —0°,50$^{centig.}$; cependant cette nuit si sèche sur le col du Géant était très humide à Chamouni, où toute la vapeur atmosphérique semblait s'être précipitée. Réciproquement, le jour, il se formait quelquefois, dans le fond de l'Allée blanche, des nuages qui, le matin, lorsque le soleil réchauffait les flancs de la montagne, suivaient leur pente et s'élevaient ensuite rapidement au-dessus du

point culminant. Ainsi peu à peu l'air de la vallée se saturait et les nuages qui se formaient conservaient leur nature tant qu'ils y demeuraient renfermés ; mais dès qu'ils étaient montés au-dessus de ces parois et qu'ils se trouvaient dans un espace libre, ils se divisaient en filaments qui, semblables à ceux d'une houppe de cygne qu'on électrise, paraissaient se repousser mutuellement, en produisant des tournoiements et des mouvements si bizarres, si rapides et si variés, qu'il serait impossible de les décrire. Ces brouillards diurnes venaient souvent troubler ses observations et influencer fortement son hygromètre, même quand le temps était partout ailleurs de la plus parfaite sérénité.

Les observations de Saussure reçoivent une importante confirmation par les résultats suivants, que M. Maurice de Genève a consignés dans son *Résumé météorologique* pour l'année 1836.

Dans la période des trente années écoulées depuis 1796 jusqu'à 1825, on a obtenu à Genève, pour la moyenne hygrométrique........................ 82°,09
tandis que dans la série des sept années écoulées jusqu'à 1835, elle ne s'est élevée qu'à........ 80°,09
Réciproquement, au Saint-Bernard, pendant l'espace des huit années écouléesde 1818 à 1825, les observations ont donné................. 82°,91
tandis que pour l'espace des dix années suivantes, on a........................... 86°,84

Or, dans la première série de Genève, on tenait compte des résultats du lever du soleil, époque qui devait être fortement influencée par l'accumulation nocturne des vapeurs dans la région basse où la ville est située, tandis que dans la seconde série, il n'a plus été fait d'au-

tres observations dans la matinée qu'à neuf heures, instant où l'effet inverse devait déjà être prononcé.

De même au Saint-Bernard, la première série comprend les époques du lever du soleil, nécessairement moins humides sur l'Alpe que les moments de neuf heures du matin, midi et trois heures du soir de la seconde série, pour lesquelles l'ascension périodique diurne devait nécessairement produire un maximum hygrométrique. M. Maurice a cru ne pouvoir expliquer ces différences autrement que par des dérangements de l'instrument; mais, comme on le voit, elles sont entièrement d'accord avec la loi du balancement périodique de l'atmosphère dont nous recherchons les effets.

Muni de ces diverses données et de plusieurs autres qui trouveront plus naturellement leur place par la suite, je pensai qu'un phénomène aussi prononcé ne devait pas être particulier à certaines localités, bien qu'il pût être plus intense dans les unes que dans les autres, en raison des disproportions locales des températures, et je portai mon attention sur les montagnes lyonnaises.

Vallée de l'Azergue.

Dès mon arrivée à Chessy, en 1834, je pus observer à loisir que, par les temps calmes, en hiver comme en été, les fumées des fonderies s'étalent chaque soir après le coucher du soleil au-dessus des prairies basses qui séparent les usines du village, et que là elles forment une nappe continue, plus ou moins permanente, et élevée d'une trentaine de mètres environ au-dessus du sol. Celle-ci se raréfie de plus en plus en descendant la vallée, au point de n'être plus perceptible entre Chessy et Chatillon autrement que par son odeur sulfureuse, et le vent noc-

turne qui l'entraîne presque insensiblement dans le principe acquiert une certaine force vers les dix heures du soir.

Même après les journées durant lesquelles l'atmosphère a été fortement agitée par les vents généraux, la tranquillité qui survient assez ordinairement dans la soirée, au moment du crépuscule, permet encore, au moins momentanément, la production du phénomène.

Les observations sur le vent diurne présentent une plus grande incertitude, car trop de causes contribuent à troubler alors l'équilibre de l'air; d'ailleurs, le fort évasement de la vallée, son inflexion vers les fonderies et sa ramification avec le vallon de Glay, semblent s'opposer à la production d'un courant régulier au milieu des causes perturbatrices provoquées par la présence du soleil; aussi ferons-nous abstraction des cas très rares où le calme a paru permettre aux fumées de se replier en amont.

Le phénomène du vent descendant de nuit est connu des habitants de Chessy, qui savent fort bien le distinguer d'avec le vent d'ouest supérieur, dont la direction est la même en vertu de l'orientation de cette partie de la vallée. Ce dernier amène toujours la pluie, tandis qu'ils considèrent la brise nocturne comme un pronostic de beau temps; mais cette déduction, qui se retrouve dans d'autres pays, comme nous le verrons encore par la suite, a le défaut d'être trop générale; car d'après mes études, la brise est plus saillante que de coutume quand le vent du sud commence à régner dans les parties élevées de l'atmosphère, et alors il est assez rare que la pluie ne survienne pas le lendemain matin ou peu de temps après.

Les cultivateurs ont fait une autre observation qui pa-

raît se lier intimement au phénomène en question, et voici en quoi elle consiste.

Dans les premiers jours du printemps, lorsque les feuilles des plantes tendres commencent à pousser, et que le temps est clair, il survient assez fréquemment, vers l'époque du lever du soleil, une gelée qui détruit cette végétation naissante; elle est connue sous le nom particulier de gelée du *prin bros* (premières pousses); elle exerce ses ravages plus spécialement dans les lieux bas, circonstance qui ne peut s'expliquer que par les effets combinés du rayonnement nocturne et du froid des régions plus élevées, amené vers les parties inférieures par les brises descendantes, car le rayonnement seul doit agir avec la même énergie sur les hauteurs que dans les fonds, au moins quand leurs différences de niveau sont aussi peu importantes. Cette observation coïncide d'ailleurs parfaitement avec celle du pontias congelant la vapeur atmosphérique par son action frigorifique.

Vallée de la Brevenne.

Les observations que M. l'abbé Chirat, professeur d'histoire naturelle au séminaire de Ste-Foy-l'Argentière, a bien voulu faire à ma demande, suffisent pour établir que la vallée de la Brevenne présente aussi ses brises nocturnes, et je crois devoir me borner à résumer ici textuellement les extraits de notre correspondance à ce sujet.

« Un vent, dit-il, que je n'oserais dire particulier à » notre vallée, est celui que nos gens nomment l'*aloup de* » *vent*, ou peut-être *loup de vent;* c'est moins un vent » qui souffle qu'un courant d'air qui se fait sentir en des- » cendant le cours de la Brevenne, et cela avec plus d'é- » nergie au niveau de la rivière que sur les coteaux » suivants.

» Il règne plus fortement en janvier et en février que » dans le mois de décembre, qui est ordinairement né» buleux; il est aussi sensible en été. Dans cette dernière » saison il semble se lever à peu près vers le coucher du » soleil et continue jusqu'à huit heures du matin, de ma» nière à avoir acquis toute sa force avant le lever de cet » astre ; il est assez intense pour que les cultivateurs puis» sent en profiter pour venter leur blé quand ils n'ont pu » le faire le soir. Il rafraîchit sensiblement l'atmosphère et » il y a une différence marquée entre les froids qu'il pro» duit et ceux qui proviennent de l'invasion du nord, car » ce dernier n'occasionne que des abaissements de tempé» rature, croissant progressivement demi-degré par demi» degré, tandis que l'aloup de vent fait descendre le ther» momètre subitement de 3 à 4 degrés, en sorte que nos » froids les plus vifs se font sentir pendant qu'il règne. » C'est aussi dans ces moments qu'on jouit des plus belles » nuits, et dans la matinée suivante la campagne offre » le plus d'éclat; l'atmosphère est limpide et elle de» meure telle si le nord gagne ; mais en général l'aloup » amène toujours dans les bas-fonds du serein ou une » rosée froide et abondante, signe de changement de » temps en hiver comme en été, car le vent du sud vient » ordinairement après, vers le milieu du jour, avec ses » nuages pluvieux, à moins que dès les huit ou neuf heures » du matin, le nord n'envahisse l'atmosphère. »

Ces détails étant suffisants pour mon but, je me décidai à chercher un autre champ d'exploration.

Vallée du Gier.

Au premier aspect il paraissait naturel de supposer que les vents de vallée devaient se reproduire dans celle

du Gier, car d'une part elle est dominée par la grande masse du Pilat, et d'un autre côté sa partie inférieure est fortement étranglée. Cependant mes questions à ce sujet ne me valurent que des renseignements assez incertains.

Pour trancher la difficulté, je guettai une journée favorable qui se présenta le 2 mars 1839, car le vent du sud ne soufflant que faiblement, annonçait une nuit calme. Je me rendis à Saint-Chamond, où j'arrivai vers les quatre heures du matin; le froid était très vif, une gelée blanche couvrait le sol; le nible (1) continuait à remplir l'atmosphère comme la veille; il produisait en ce moment un magnifique halo autour de la lune, et le vent de nuit descendait la vallée avec une certaine rapidité, ainsi que je l'avais espéré.

Je continuai d'observer celui-ci dans la matinée, et je vis que dans cette saison, où le soleil se lève encore tard, l'impulsion descendante persistait jusque vers les neuf heures du matin, mais alors la fumée des fours à réverbère, qui jusque-là inclinait vers les plaines du Rhône, devint verticale ou penchée tantôt en amont, tantôt en aval, oscillations qui se répétèrent continuellement jusque vers les dix heures du matin, où son renversement fut décidé. Dès ce moment la somme des vapeurs et des fumées de la vallée, prenant un cours ascendant, s'allongea en couche épaisse qui ne tarda pas à former des plaques nuageuses adhérentes aux flancs du Pilat, et celles-ci ne disparurent qu'après midi, sous l'influence de la forte radiation solaire.

---

(1) On entend par *nible* une atmosphère vaporeuse; cette expression lyonnaise devrait être introduite dans la météorologie, à cause de sa concision.

Cette nouvelle allure du courant, favorisée par le calme général de l'atmosphère, se maintint jusqu'au soir et persista quelque temps après le coucher du soleil; mais bientôt l'incertitude de la matinée se manifesta de nouveau; la fumée de l'amadou prit son cours de côté et d'autre, et enfin, vers les dix heures du soir, la direction redevint uniformément descendante, comme dans la nuit précédente.

Je demeurai deux jours entre Rive-de-Gier et Saint-Chamond pour continuer ces observations, et elles s'accordèrent dans leurs résultats généraux ; ainsi même givre, même nible qui ne s'élevait complétement que vers midi; même tendance vers les flancs du Pilat, de préférence à toutes les autres aspérités de l'encaissement de la vallée, et pendant ce temps le vent du sud général dominait en plein sur le Rhône, ce qui n'empêchait pas que l'aspiration perpendiculaire ne se fît sentir depuis Givors.

Les observations précédentes ont été faites pendant le règne d'un vent méridional; il n'était donc pas sans importance d'apprécier l'effet que pouvait produire le vent du nord, et en cela j'ai été admirablement servi dans les journées des 15, 16 et 17 février 1840.

Le 15, à sept heures du matin, le ciel était uniformément couvert; il avait plu dans la nuit précédente et l'atmosphère du bassin du Rhône était vaporeuse. Il tomba encore quelques gouttes à Givors, vers huit heures et demie du matin; puis des éclaircies commencèrent à se montrer en divers points par suite de l'impulsion septentrionale qui commençait à se faire sentir. Cependant ces raréfactions nuageuses ne furent sensibles au-dessus de Rive-de-Gier que vers quatre heures du soir, et la brise, qui avait été

ascendante durant la journée, prit à six heures et demie la direction inverse, qu'elle conserva toute la nuit.

Ces préambules d'un changement définitif dans l'allure des vents généraux furent suivis des phénomènes que nous allons décrire :

Le 16, à cinq heures et demie du matin, le zénith de la vallée ne présentait plus que des cumuli nombreux ; la lune près de son couchant était brouillée et la brise nocturne toujours descendante; mais le ciel se purifia rapidement en offrant la dégradation habituelle des nuages par leur passage à l'état de pommelure, puis à celui de cirrhi, si bien qu'à l'exception de quelques bandes légères orientées N.-S. et poussées par le nord, il ne restait plus, vers sept heures du matin, aucune trace de vapeurs vésiculaires dans les régions supérieures de l'atmosphère.

Par contre, la chute nocturne des gaz aqueux dans les parties basses était dénotée par une gelée blanche, par un brouillard léger et surtout par la grande accumulation des vapeurs vers l'embouchure de la vallée, tandis que ses parties situées en amont étaient beaucoup plus transparentes, sans présenter cependant cette limpidité parfaite qui est l'un des caractères essentiels de la domination du vent du sud.

Cependant la brise descendante redoubla graduellement d'intensité en produisant des bouffées trop fortes pour n'être pas le résultat d'une combinaison du vent de la vallée avec le nord réfléchi à la rencontre de la masse transversale du Pilat et cette énergie s'accrut encore vers dix heures du matin.

Ce ne fut qu'à une heure du soir que l'action se modéra ; les colonnes de fumée des réverbères devinrent verticales à une heure et demie, et à deux heures le courant géné-

ral était définitivement renversé en amont, de manière à se diviser en branches partielles dirigées respectivement vers les cimes des montagnes du Pilat et de Riverie, qui forment l'encaissement du Gier. Cette circonstance était clairement démontrée par la bifurquée de la fumée des puits de l'île d'Elbe et du Martoret, etc., placés en regard les uns des autres et à une certaine hauteur sur les rampes opposées de la vallée, tandis que celle des puits de la partie la plus profonde de sa concavité obéissait à une direction intermédiaire et cheminait dans le sens de son axe.

Vers le milieu de cette journée, l'aspiration produite par les sommités avait aussi ramené les vapeurs des parties basses vers les parties supérieures de l'atmosphère, en sorte que des cumuli plus ou moins clairsemés et toujours poussés par le nord, passèrent de nouveau au zénith. A cinq heures du soir leur dégénérescence en pommelures régulièrement espacées devint manifeste, et ce phénomène fut accompagné d'une diminution sensible dans la force de la brise diurne, en sorte qu'à six heures les colonnes de fumée étaient à peine inclinées en amont, ralentissement qui fut suivi de près par le retour nocturne. Enfin à sept heures le vent descendant était très vif.

Le soleil, qui avait disparu vers l'horizon, laissait dès-lors les vapeurs supérieures en proie à l'influence frigorifique de la nuit, et le ciel, purifié pour quelques instants vers le moment du coucher, fut de nouveau tapissé de cumuli; mais ceux-ci ne purent résister à la continuité de l'entraînement du haut vers le bas; aussi leur densité était sensiblement diminuée vers les onze heures et leur disparition complète s'opéra ensuite de telle sorte, qu'il n'en restait plus de traces le lendemain au point du jour.

Cette série de phénomènes se reproduisit dans la journée du 17, avec une exactitude remarquable, sauf les légères différences qui pouvaient résulter d'une énergie un peu moindre dans la force des brises; et, pour terminer, j'ajouterai qu'à ma sortie de la vallée, à trois heures du soir, je trouvai le vent du nord complétement établi dans le bassin du Rhône et qu'il y persista les jours suivants.

En définitive, on doit voir que le vent septentrional a eu pour résultat d'occasionner un retard notable dans l'établissement des brises diurnes. Cette circonstance s'explique assez naturellement, comme on le verra plus loin, par le froid qu'il apportait contre les flancs élevés des montagnes, en sorte qu'il ne fallut pas moins qu'une radiation solaire soutenue pendant ces belles journées pour déterminer enfin l'aspiration ascendante. Il est même à croire qu'elle eût été complétement oblitérée si à une apreté égale s'était jointe l'influence d'un ciel fortement couvert, comme cela eût pu arriver si le N.-O. fût arrivé au lieu du N.

Le règne exclusif du vent septentrional en question pendant quelques jours, occasionna un refroidissement notable; mais le samedi suivant, 22 février, à 8 heures du matin, on put découvrir à la marche des cumuli que le sud cherchait à reprendre sa position. Cependant il demeura confiné dans les parties supérieures de l'atmosphère où il dut échauffer les hautes cimes du Pilat, sans pouvoir tempérer au même degré les plaines de la vallée du Gier.

Aussi la brise nocturne en fut complétement intervertie et demeura ascendante durant les nuits des 22 et 23 février, comme elle le fut pendant la journée intermédiaire.

Cet effet, remarquable en ce qu'il est l'inverse du cas précédent, pourrait encore au besoin être invoqué à l'appui de la théorie que nous développerons plus tard.

Versant occidental des Sauvages.

Il ne suffirait pas d'avoir constaté que des courants d'air s'établissent à certaines époques sur le flanc oriental des montagnes lyonnaises; un point de vue aussi restreint ne se serait pas prêté convenablement à une explication rationnelle des faits; j'ai donc porté mon attention sur le versant opposé, et là je me suis assuré, par les résultats suivants, que des vents analogues se lèvent aux mêmes heures et, obéissant aux mêmes lois, divergent le soir en partant des sommités, ou, ce qui revient au même, convergent de part et d'autre durant le jour vers ces mêmes points, en sorte que l'influence météorologique des protubérances terrestres par rapport aux dépressions se trouvait dès-lors clairement établie.

Le 23 juin 1839, des vents assez variables avaient régné dans l'atmosphère. A 3 heures du soir l'ouest poussait les nuages dans les hautes régions, tandis que le nord se faisait sentir à 1408 mètres au-dessus du niveau de la mer, au sommet de Boucivre, près de Tarare; puis, le soir, me trouvant à Pin-Bouchain, il avait tourné au N.-O. et fut enfin remplacé par le calme habituel des soirées.

J'étais alors à Saint-Symphorien-de-Lay, et vers les 10 heures, par une belle nuit étoilée, le courant descendait de l'arête des Sauvages.

En exposant, par exemple, le point en ignition d'un morceau d'amadou du côté des hauteurs, la combustion devenait bien plus active que quand il était orienté vers la Loire; par la même raison, l'odeur de sa fumée se

portait assez loin de ce côté, tandis qu'elle n'était nullement perceptible, même de près, pour celui qui était placé au-dessus du vent. Je cite de préférence ces faits chimiques parce qu'ils sont plus positifs que la fraîcheur que l'on ressent dans ces mêmes circonstances sur la partie du corps tournée vers les montagnes, et j'ai ajouté d'autant plus d'importance à ces déterminations de Saint-Symphorien, que cette localité n'est pas située dans une gorge, mais sur le plan de pente général qui descend des sommités vers la Loire. Il est d'ailleurs hors de doute que l'écoulement du torrent aérien eût été bien plus sensible dans les dépressions voisines.

Aux Sauvages même, sur l'arète culminante de séparation des deux versants Rhône et Loire, on peut quelquefois observer le phénomène diurne inverse quand dans les matinées d'automne, les brouillards des parties basses s'élèvent de part et d'autre sous l'influence de la raréfaction solaire. Leurs lambeaux montent alors le long des flancs respectifs, se rencontrent sur les sommités, tourbillonnent dans l'atmosphère en se confondant les uns avec les autres, et finissent par se dissoudre à mesure qu'ils se dégagent de l'influence réfrigérante du sol.

Vallée de l'Ondaine.

Pour terminer l'exposé des faits qui se produisent dans les montagnes lyonnaises, je dois encore faire connaître les phénomènes particuliers à la vallée de l'Ondaine, qui est directement opposée à celle du Gier.

Elle présente une structure assez remarquable en ce qu'étant assez resserrée dans ses parties supérieures, elle s'évase en forme de plaine ondulée sur la gauche de Firminy, puis se trouve brusquement barrée à son extré-

mité inférieure par la ligne rocheuse de Rivaire, de Cornillon, de l'Hermitage, des côtes Noires, des crêtes de Fermat et d'Essumain, en sorte que les eaux de l'Ondaine ne peuvent s'échapper vers la Loire que par une étroite fissure formant le défilé de la Noirie.

Voyons maintenant ce qui résulte de cette configuration relativement à l'ensemble de la masse atmosphérique que laissent écouler, durant la nuit, les flancs du Pilat et des hauteurs avoisinantes.

Elle entraîne les fumées des villages supérieurs de la Ricamarie et de Chambon, de manière à les étaler régulièrement vers les heures du crépuscule, conformément à la loi générale; mais le courant descendant étant arrivé à l'évasement de Firminy, ne peut pas s'épancher d'une manière directe vers la Loire, à cause du resserrement subséquent de la Noirie; il est d'ailleurs contenu sur la droite par la chaîne des collines qui s'étend depuis la Ricamerie jusqu'aux côtes Noires, en sorte qu'il s'infléchit vers l'opposite en longeant les bords de la plaine latérale, formés par l'embouchure de la Gampille, et ce n'est qu'après avoir fait ce circuit qu'il revient au défilé de la Noirie.

C'est ce que démontrent du moins les dispositions des fumées de Firminy, de Fraine et des Planches, dont les premières tirent vers le S.-O. et les autres successivement vers le N.-O. et l'O. En un mot, ce courant aérien semble astreint à la loi que subissent certains fleuves dans les plaines situées vers leur embouchure dans la mer. Celle-ci, opposant une digue à leur impétuosité, les force à faire des contours plus ou moins nombreux qui ont, dit-on, plusieurs fois servi de règle aux explorateurs des pays inconnus, pour savoir s'ils s'approchent ou s'éloignent des côtes maritimes; telle est, du moins, l'explication qui

m'a paru la plus naturelle des faits que j'ai pu observer à plusieurs reprises dans les soirées calmes du mois de juin 1839, et je laisse à des observations plus multipliées le soin de perfectionner ce que mes courses passagères auraient pu me faire entrevoir d'une manière un peu incertaine.

Ces observations m'ayant paru assez nombreuses pour ne laisser aucun doute sur l'existence des marées atmosphériques autour des montagnes lyonnaises, j'ai cru devoir reprendre l'étude de celles des Alpes, et je m'y suis principalement livré dans les mois d'août et de septembre 1839, au milieu de mes autres explorations géologiques. Celles-ci ayant pour but spécial l'étude des mines, on concevra que j'étais quelquefois sous terre dans certains moments importants ; cependant la somme des faits recueillis étant suffisante pour combler les lacunes de détail, je ne fais mention de cette circonstance que pour éviter le reproche d'inexactitude qu'elles pourraient quelquefois motiver.

Vallée de la Maurienne.

La grande vallée de la Maurienne fut la première qui fixa mon attention, et cela à d'autant plus juste titre, que l'existence d'un vent diurne bien prononcé y avait déjà été signalée dans un important travail sur les températures de cette région intra-alpine, dont nous sommes redevables au savant évêque du diocèse, monseigneur Alexis Billiet. Depuis il a bien voulu me faire parvenir de nouveaux détails à ce sujet, et voici les caractères et les phases qu'il lui attribue.

Lorsque, dans la belle saison, le temps est serein, on éprouve dans ce pays, tous les jours, dès 9 à 10 heures du matin jusqu'à 5 ou 6 heures du soir, un vent régulier et

souvent très violent qui rafraîchit toujours plus ou moins l'atmosphère. Il commence à se faire sentir aux environs d'Aiguebelle, vers l'embouchure de l'arc dans le grand bassin de l'Isère, et se prolonge en amont avec toute son intensité jusqu'à Fermignan, où la vallée commence à prendre une grande hauteur et où d'ailleurs elle se bifurque pour constituer les branches du Doran et de l'arc supérieur. Il est aussi moins sensible dans les ramifications latérales, surtout dans celles qui sont placées à angle droitde l'axe principal, tandis qu'il acquiert son maximum d'énergie au passage des défilés.

Il dessèche l'air, irrite les nerfs, et les étrangers ainsi que les personnes délicates s'y habituent difficilement. Si, au lieu d'être ascendant, il prenait une allure inverse, on devrait s'attendre à un changement de temps.

Sa direction près de Saint-Jean-de-Maurienne étant celle de cette partie de la vallée, c'est-à-dire N.-S., on pourrait quelquefois le confondre avec la bise noire, vent général du nord au nord-ouest, ainsi nommé, parce qu'il chasse devant lui de sombres nuages ; mais la durée ordinaire de celui-ci est de trois à quatre jours seulement et il règne surtout vers le mois d'avril, dans toutes les Alpes ainsi que dans le bassin du Rhône, tandis que le vent spécial de la Maurienne ne commence qu'à Aiguebelle ou du moins n'existe pas simultanément en ce point et à Chambéry ; d'ailleurs il n'est pas aussi froid que la bise.

Complétons maintenant ces fruits d'une longue étude par quelques observations qu'il nous a été possible de recueillir en passant. Ce complément devait avoir deux buts essentiels : d'abord la reconnaissance de l'existence d'un retour nocturne, et de plus celui de sa prolongation dans les ramifications latérales.

Le 1er septembre 1838 j'eus le bonheur de faire l'ascension du mont Thabor avec MM. Élie de Beaumont et Sismonda. Durant notre montée par le val Meynier, nous ressentîmes un courant médiocrement vif, qui suivait notre direction; mais quand nous eûmes atteint le sommet de la montagne, élevé de 3172 mètres au-dessus du niveau de la mer, nous trouvâmes un vent sud supérieur, contraire au vent de la vallée. C'était à lui qu'il fallait attribuer la limpidité parfaite de l'atmosphère de ces hautes régions pendant cette journée; elle était telle, que chaque chaînon des Alpes nous apparaissait avec une pureté de forme remarquable; aussi ne pouvait-on méconnaître de notre station, ni les détails extérieurs du magnifique cratère de soulèvement de la Bérarde, ni les longues arêtes du système Viso, fuyant à perte de vue avec leur remarquable parallélisme entre elles et leur obliquité non moins tranchée par rapport à la chaîne des Alpes occidentales. L'aspect des plaines du Rhône était bien différent; un vaste nuage les couvrait. Aussi, en consultant les observations faites à Lyon par M. Clerc, je vois que le nord y avait régné parallèlement à la même époque, et que son action réfrigérante condensait les vapeurs aériennes de ce côté.

Cependant le courant qui nous avait accompagné le matin était indépendant de ces vents généraux, et ne doit être considéré que comme une simple dérivation du grand flot de la Maurienne; car après s'être affaibli dans la soirée, il se trouva remplacé assez rapidement pendant le crépuscule par le calme à peu près complet que l'on remarque à la même époque dans la vallée principale; je dis à peu près complet, car si durant la nuit l'écoulement inverse ne fut pas assez rapide pour éteindre, par

placé en travers de la direction des vents dominants nord et sud, l'effet des brises doit y être souvent annulé; aussi ne sera-t-on pas étonné d'apprendre que le P. dom Octavien, prieur de l'hospice, qui s'est quelquefois occupé d'observations météorologiques, m'ait assuré que la régularité des brises de Maurienne n'existait plus dans ce col, où les vents les plus contraires se substituent quelquefois subitement les unes aux autres et se heurtent en prenant la direction assignée par l'orientation de la dépression, quoique avec moins de violence qu'au grand Saint-Bernard, à cause de la moindre largeur de ce dernier bassin. Les deux journées durant lesquelles je stationnai dans cette localité confirmèrent pleinement ces aperçus; ce ne fut que durant le calme des nuits que je pus saisir, par intervalles, quelques traces des courants descendants, et encore étaient-ils fortement contrariés par les vents généraux qui régnaient dans les hautes régions.

Vallées de la Novalaise et d'Oulx.

Le 26 août, à sept heures du matin, je quittai le mont Cénis pour descendre en Italie; le vent du sud, qui avait soufflé avec violence les jours précédents, ne ridait plus que faiblement la surface du lac, et le soleil ne pouvait percer la nappe de nuages qui s'était abaissée durant la nuit au tiers environ de la hauteur des montagnes du col; cependant, vers les huit heures, ce voile fut déchiré, et les lambeaux, poussés par le vent méridional, laissaient voir et masquaient alternativement les sommités de la Ronche, de la roche Michel et de la roche Melon; enfin quelques gouttes de pluie tombèrent à midi.

Quoique ce mouvement de nuages fût en harmonie

avec la direction de la profonde dépression de la Novalaise, cependant la persistance du vent du sud depuis deux jours doit faire admettre qu'ils n'obéissaient qu'à son action générale ; une marée ascendante un peu prononcée les eût soulevés au moins jusqu'au niveau des cimes, tandis qu'ils se maintenaient toujours au-dessous. Enfin, quoique dans les plaines de l'Italie le vent fût N.-E., cependant le courant contraire était dès-lors complétement établi au grand Saint-Bernard et à Genève, en sorte que je ne tiendrai pas compte des bouffées montantes que je ressentis durant la descente.

Mais, vers deux heures du soir, je trouvai à Suse une température de 25° et un vent très vif dirigé vers Exilles et le mont Genèvre, et suivant, par conséquent, une allure perpendiculaire à celle de la Lombarde; il n'y a donc pas lieu de se refuser à croire que celui-ci ne fût un vrai vent de vallée. Si cependant, on conservait quelques doutes, je pourrai citer les résultats des observations du P. dom Octavien qui, prévenu longtemps d'avance par monseigneur Billiet, a pu s'assurer que les vents diurnes ascendants sont aussi réguliers dans la vallée d'Oulx que dans la Maurienne, quoique les bassins soient juxtaposés et affectent des directions contraires, circonstance qui nous fournit un nouvel exemple de l'indépendance réciproque des flux et des reflux atmosphériques des montagnes.

Vallée d'Aoste et de Cogne.

Je pus reprendre la suite de mes études au commencement de septembre. Ce fut dans la vallée d'Aoste, où j'avais été devancé par M. d'Aubuisson qui, étant ingénieur des mines en Italie, sous le gouvernement impérial,

nous a laissé une intéressante suite d'observations faite au Monte-Gregorio, près d'Ivrée, et a consigné, entre autres, dans sa *Description géologique du département de la Doire*, l'existence d'un courant périodique diurne qui se fait sentir tous les jours, depuis dix heures du matin, pour cesser au soir. Je n'avais donc plus qu'à m'occuper des détails de sa marche, tant dans la grande vallée que dans ses embranchements.

Le 5 septembre, j'y trouvai le vent ascendant établi comme de coutume ; mais, vers sept heures du soir, après avoir passé le défilé de Bard, les premières brises descendantes commencèrent à se faire sentir d'une manière irrégulière, à cause de l'heure peu avancée ; mais je les retrouvai encore telles à Verrès, où, durant toute la nuit, des brises inverses se manifestèrent par intervalles.

Cette irrégularité me frappa d'autant plus, qu'en reprenant ma route, le 6 septembre à cinq heures du matin, je pus observer qu'elle n'existait pas entre Verrès et le mont Jovet, où le reflux était uniformément descendant. La cause de cette anomalie locale et de la régularité ultérieure provient de ce que, dans l'intervalle entre Verrès et le mont Jovet, la vallée d'Aoste se présente avec une structure régulière et sans embranchements latéraux notables, tandis que le premier point est situé à l'embouchure du val secondaire de Chollant ; il en résulte donc là un confluent de deux courants qui, se heurtant à angle droit, doivent nécessairement produire des tourbillons et, par suite, les bouffées irrégulières que nous avons déjà entrevues à Saint-Jean-de-Maurienne. Ces aperçus prendront, du reste, plus de consistance par la suite.

C'est encore entre Verrès et le mont Jovet, dans la

partie régulière de la vallée d'Aoste, que j'ai observé surtout la remarquable influence des vents diurnes sur le développement de la végétation.

Ces courants y sont très violents, et leur action sur les arbres touffus en dispose, à la longue, les branches de telle manière, qu'ils présentent au vent dominant un vaste développement de feuillage, tandis que l'exposition inverse ou nocturne en est presque dégarnie ; il en résulte une structure en forme de chevelure qui laisserait à nu le front d'un homme pour retomber sur le dos en larges boucles ; aussi peut-on, sous ce rapport, les assimiler aux animaux d'un ordre inférieur, à ces polypiers des mers australes, dont la vitalité la plus forte se trouve dans les parties exposées aux courants qui leur apportent la nourriture, et qui, du côté opposé, s'oblitèrent de manière à prendre la forme concave d'un fer à cheval.

Je continuai ma route vers Saint-Vincent et Châtillon, où j'arrivai vers sept heures du matin. Dans cet intervalle, le bassin de la Doire s'élargit et change momentanément de direction, de manière à devenir E.-O. ; et, malgré cet accident de configuration, les fumées de ces villages formaient encore une vaste nappe en apparence stagnante, établie à une faible hauteur au-dessus du fond de la vallée, et prolongée à une assez grande distance en aval où elle se perdait en se raréfiant de plus en plus ; ce ne fut qu'à neuf heures et demie du matin, aux environs de Chambare, que les premières brises ascendantes arrivèrent par un soleil pâle et une température de 18°, et elles continuèrent à suivre leur direction jusqu'à notre arrivée près d'Aoste, qui eut lieu à une heure après midi ; cependant, en approchant de ce point, j'observai des anomalies qui continuèrent à se manifester dans la

soirée jusqu'à Aimaville, bien que l'heure de l'interversion approchât ou fût même arrivée.

De nouvelles observations décideront s'il faut en attribuer la cause, purement accidentelle, à un vent d'ouest qui aurait régné dans les hauteurs, d'après ce qui m'a été dit par l'aubergiste de Cogne, ou bien si la convergence des vallées des grand et petit Saint-Bernard, dominées d'un côté par les masses du mont Vélan, du col de Terret, et de l'autre par les glaciers encore plus hauts du mont Blanc, du Cramont et du Rutor, exercent des actions inégales d'un ordre permanent. Les observations météorologiques de Genève et du Saint-Bernard seraient en contradiction avec l'assertion de notre hôte, puisqu'elles indiquent des vents septentrionaux; mais ces stations n'étant pas précisément sur la latitude d'Aoste, on ne pourrait pas la rejeter d'une manière absolue, et malheureusement celles de Turin, qui auraient pu décider la question, laissent une lacune pour ce jour. Quoi qu'il en soit, les incertitudes de la vallée d'Aoste n'eurent plus lieu lorsque, après le coucher du soleil, nous pénétrâmes dans l'étroite gorge de Cogne; le vent y était régulièrement descendant et suivait, par conséquent, la direction S.-E. au N.-E. qui se maintint jusqu'à notre arrivée au village, à neuf heures du soir; alors elle dégénéra en une brise occidentale qui peut encore s'expliquer par le vent d'ouest douteux, aussi bien que par la position de l'endroit dans un évasement notable formé par l'entrecroisement de trois hautes vallées, dont la plus importante, celle de Valinole, devait produire l'effet prédominant. Cependant, malgré cette solution, je répète que je suis loin de vouloir nier la possibilité d'un vent d'ouest, car d'abord le soleil avait été pâle le matin, puis, dans la soirée, le ciel

fut alternativement couvert et découvert, en somme, menaçant, et enfin on verra, dans les résultats thermométriques qui font partie de ces observations, que la température de la nuit présenta une anomalie; heureusement ces pronostics n'eurent pas de suite, et le ciel s'épura complétement, en sorte que nous eûmes une journée magnifique pour le lendemain, 7 septembre.

A six heures du matin nous nous mîmes en route pour les mines, en suivant la gorge étroite et humide arrosée par les cascades du Durtier; le vent descendant y était vif et glacial; mais, livré à des explorations géologiques, je perdis de vue l'instant précis de son interversion, qui cependant suivit de près le moment où le bassin fut éclairé du soleil. Dans l'après-midi ce courant, qui montait le long des flancs escarpés de la montagne, était devenu tellement violent, que je fus obligé de me tenir à une vingtaine de pas de distance de mon compagnon de voyage, M. l'ingénieur des mines, le chevalier Melchioni, afin de ne pas nous aveugler par la poussière et les grains de sable que nos pieds soulevaient dans la longue et rapide descente par laquelle les mineurs font glisser le minerai.

Un effet aussi extraordinaire ne pouvait évidemment être le résultat pur et simple d'un flux atmosphérique, et je ne fus nullement surpris de voir les observations simultanées de Genève, Saint-Bernard et Turin, s'accorder pour indiquer des vents septentrionaux qui, venant s'engouffrer dans la vallée de Cogne, se combinaient avec le courant local ascendant pour constituer la résultante en question.

Le témoignage des habitants du pays suffit d'ailleurs pour confirmer l'existence d'un vent périodique depuis

dix heures du matin environ, jusqu'au coucher du soleil; mais ils le considèrent comme émanant du mont Blanc: c'est cette montagne qui le leur envoie, disent-ils; et, en effet, la position de cette masse gigantesque à l'extrémité de leur horizon est bien faite pour inspirer l'idée d'une action météorologique; s'ils sont dans l'erreur sur la cause, le fait, du moins, n'a pu les tromper, et les résultats suivants achèveront de la confirmer.

En effet, à cinq heures et demie du soir, après mon départ du village, le vent avait perdu son apreté bien que je fusse alors engagé dans la partie resserrée qui encaisse le torrent de Cogne et que le soleil éclairât encore les cîmes; à sept heures et demie il commença à devenir inverse et peu après il devint tout-à-fait descendant d'une manière prononcée. Un renversement aussi brusque paraît propre aux gorges étroites, car dans la grande vallée d'Aoste, il présentait encore des brises ascendantes qui persistèrent, quoique sans intensité, jusqu'à neuf heures du soir; j'ajouterai de plus que cette même différence d'allure entre les courants des vallées principales et de leurs subordonnées confirme ce que j'ai déjà dit à l'occasion des irrégularités qui se manifestent vers leur jonction.

Le 8 septembre soir, je quittai Aoste pour retourner sur mes pas; dès sept heures, le vent de la vallée était devenu descendant à la hauteur de Villefranche, et demeura tel le reste de la nuit; il acquit même à Nus, vers les neuf heures, assez d'intensité pour souffler une chandelle, et je ferai observer en passant que si l'on compare un résultat si prompt à l'incertitude du 6 et à la lenteur du 7, on trouve que l'action aspiratrice est variable suivant les circonstances atmosphériques. Cependant, la journée d'aujourd'hui fut en apparence aussi belle que celle de la

veille, les nuits furent de même absolument pures, et l'une comme l'autre semblaient devoir se prêter avec une égale facilité au rayonnement nocturne; il serait donc à desirer que quelques observateurs fixés dans des positions favorables voulussent bien se livrer simultanément à ce genre d'exploration, qui promet d'intéressantes déductions météorologiques.

En attendant mieux, je dirai qu'une des causes qui aura pu contribuer à la promptitude du résultat du 8, fut, selon toute probabilité, l'arrivée du S.-O., qui est indiqué comme ayant régné alors à Genève ainsi qu'à Turin, et qui se manifesta le lendemain matin au Saint-Bernard.

Le 9 septembre, le vent nocturne de la vallée principale était encore descendant à quatre heures et demie du matin; malheureusement mon temps étant consacré à la visite des mines de Saint-Marcel, ce ne fut qu'à mon retour à Nus que je pus observer qu'il était, comme de coutume, ascendant à six heures un quart du soir, après quoi il se calma et ne souffla que par intermittences jusqu'à neuf heures, instant où la fatigue m'empêcha de l'étudier davantage. En revanche, je rappellerai ici que les cultivateurs m'apprirent qu'à l'époque où les mines de cuivre de Saint-Marcel étaient encore exploitées, les fumées des grillages faisaient beaucoup de tort aux sarrasins et aux légumineuses tendres cultivées autour de Fénis, village situé dans le fond du bassin d'Aoste, à plus de mille mètres au-dessous des usines. Cet effet ne peut s'expliquer que par les brises nocturnes qui entraînent lentement avec elles les vapeurs sulfureuses en les maintenant dans un état de condensation bien plus fatal à la végétation que la dissémination opérée par la violence et l'irrégularité des vents diurnes; ceux-ci d'ailleurs, rejetant les vapeurs

acides vers les sommités désertes ou couvertes de conifères et autres arbres robustes, ne leur laissent produire qu'un effet insensible.

Le 10 septembre la brise descendait régulièrement dans la matinée; mais à Verrès, où j'arrivai vers sept heures, elle était alternative, comme je l'avais déjà trouvée le soir et le matin des 5 et 6 septembre; cependant la somme principale des courants était descendante.

Un peu plus loin, la grande route serrant de près les escarpements de la rive gauche de la Doire, je remarquai que le courant d'air descendant me frappait constamment sur le côté du visage tourné vers les hauteurs et que la même cause faisait prendre à la fumée d'un cigare une direction oblique vers l'axe central de la vallée. Ce nouvel accident démontre que l'air tombe, pour ainsi dire, en cascades du haut des montagnes, et ne prend réellement la direction générale de la concavité, qu'en approchant diagonalement de sa partie médiane, qui est la véritable ligne suivant laquelle s'opère l'écoulement. J'avais déjà fait une pareille observation dans la soirée de la descente de Cogne, mais alors je ne lui attribuais pas encore une pareille généralité.

A sept heures et demie du matin, dans le défilé de Bord, l'atmosphère ne conservait plus qu'une très légère tendance à la descente; elle se manifestait par des intervalles de calme parfait et d'agitation auxquels succédaient des retours inverses aussi très faibles; enfin à huit heures l'ascension devint constante, et à neuf heures elle était vive.

Le temps était d'une chaleur accablante, le soleil pâle; l'ouest, le sud-ouest régnaient dans les plaines de Turin, et le nord sur les hauteurs comme sur le versant occiden-

tal des Alpes. Entre Carême et Settimo, j'observai des groupements de nuages autour des sommités latérales, lesquels s'accrurent dans la journée, au point de simuler des nuages orageux, et cependant le zénith de la vallée restait pur; ce phénomène s'était déjà manifesté la veille, car alors des hauteurs de Saint-Marcel je voyais s'amonceler sur les Alpes de Gressoney des vapeurs très denses; elles étaient le prélude de ces épouvantables orages qui devaient bientôt mettre fin aux sécheresses excessives de cet été en apportant la désolation dans le pays, et ces préambules d'une immense perturbation atmosphérique se répétèrent journellement jusqu'au 12 septembre, la nuit venant chaque fois détruire l'accumulation vaporeuse du jour.

Vallées de Gressoney et de la Sésia.

Dans la soirée du 12, étant à Gressoney-la-Trinité, je vis les premiers éclairs du côté des cimes du mont Cervin et du Rothorn; cependant la nuit vint encore avec ses brises descendantes entraîner ces masses orageuses, et dans la matinée du 13, l'air était d'une telle transparence, que les moindres accidents de la structure du Lyskamm, ce magnifique annexe du mont Rose, paraissaient dans toute leur pureté. Je me décidai donc à traverser le pas d'Ollen; mais les brises ascendantes, combinées avec le sud-ouest qui dominait alors sur les Alpes, depuis Genève jusqu'au Saint-Bernard, tandis que le nord-est régnait du côté de l'Italie, ramenèrent, vers les neuf heures, les vapeurs qui défilèrent par les gorges en tourbillonnant avec une imposante majesté, puis se réunirent autour des cimes qu'elles masquèrent bientôt jusqu'à la hauteur du chalet de Gabiette; enfin vers midi, la condensation étant à son comble, la pluie commença, les éclairs brillèrent, le ton-

nerre gronda dans le lointain, et à mon arrivée sur le sommet, vers deux heures et demie, je fus atteint par un grésil momentané.

Les phénomènes qui suivirent étant ceux d'un orage, continu la nuit comme le jour, et occasionné par la juxtaposition de deux vents généraux, l'un méridional, l'autre septentrional, je n'ai pas à m'en occuper ici. Je me contenterai donc de dire qu'il ne cessa à Allagna que le 15 à dix heures du soir, et qu'alors l'effet ordinaire des nuits fut encore de faire disparaître si complétement les vapeurs, que le ciel était d'une pureté absolue le 16 septembre à six heures du matin, par une température de 7°,4

Mais peu à peu les vents ascendants ramenèrent les flocons nuageux des parties inférieures de la vallée pour les porter vers les hautes cimes du mont Rose; en même temps une forte évaporation produite par le retour du soleil, qui fit monter le thermomètre, vers les onze heures du matin, à 14°,5, occasionna comme une fumée dont les parties se réunirent aux nuages, en sorte que déjà vers les dix heures il était aisé de prévoir que cette apparence de beau temps n'aurait aucune suite. En effet il plut à onze heures, mais faiblement; ce ne fut qu'à trois heures que l'averse devint battante et accompagnée de nouvelles neiges qui descendirent jusqu'au fond de la vallée d'Allagna, mais sans s'y maintenir. Cette pluie neigeuse ramena la température à 7° centig. vers les cinq heures du soir, moment où la pluie cessa sans que le ciel fût complétement épuré; il resta couvert de gros nuages cumuli qui, au commencement de la nuit, laissaient entrevoir çà et là quelques étoiles. A sept heures du soir le thermomètre indiquait 6° par un vent supérieur sud; cepen-

dant les nuages s'amincirent peu à peu, en même temps qu'il se manifestait une brise descendante tellement faible, qu'elle était presque douteuse; enfin elle prit de l'énergie et dans la matinée du 17, le ciel était complétement purifié, à l'exception de quelques légers cirrhi très élevés et poussés par le nord.

Val Sésia, val Quarazza et val Anzasca.

L'établissement du vent du nord le 17 septembre me décida à profiter de l'occasion pour quitter Allagna et franchir le pas de Turto; malgré les neiges éphémères tombées les jours précédents et bien que le chemin ordinaire eût été barré par les torrents, je n'eus pas lieu de me repentir de mon entreprise. Nous nous mîmes donc en route, mes guides et moi, à cinq heures du matin, par une température de 3° centigrades avant le lever du soleil, laquelle s'abaissa momentanément à 2°,9, à l'instant où les nuages élevés furent dorés par les premiers rayons de l'astre.

Il régnait alors dans le val Sésia une brise descendante très prononcée, et le vent septentrional supérieur ayant la même direction, on aurait pu croire que le tout n'était qu'un seul et même courant; cependant leur effet n'était pas combiné, car, vers les six heures du matin, les flancs élevés du mont Rose, déjà éclairés depuis une demi-heure environ, émettaient des vapeurs ascendantes qui se groupaient tranquillement plus haut autour de la cime culminante, sans être entraînées ni par le vent supérieur nord qui ne chassait devant lui que des cirrhi très élevés, ni par la brise descendante qui se faisait encore sentir assez vivement dans le fond de la vallée. Ces résultats opposés démontrent suffisamment que l'aspira-

tion s'exerçait déjà autour des hautes sommités, lors même qu'elle ne s'était pas encore propagée jusque dans les dépressions profondes.

Les vapeurs en question augmentèrent peu à peu et formèrent bientôt une vaste calotte hémisphérique, nettement agglomérée, qui couvrait entièrement les parties les plus ardues de la montagne ; et seulement de temps à autre une raffale septentrionale, entamant avec vivacité cette masse homogène, en emportait quelques lambeaux, sans cependant altérer en rien son immobilité générale.

Cependant, vers les huit heures du matin, étant nous-mêmes déjà fort élevés sur la montée de Turlo, nous atteignions le champ d'action du vent supérieur, qui de son côté paraissait s'être abaissé, car dans ce même moment la calotte nuageuse s'ébouriffa et fut dispersée ; mais cette chute, de peu de durée, n'empêcha pas le flux vertical de se déclarer en plein, dès les dix heures du matin, le long des rampes escarpées sur lesquelles sont établis les chalets de l'Alpe-Faller ; aussi voyait-on alors les flocons des parties basses entraînés vers les hauteurs, tandis que les nuages proprement dits obéissent à une impulsion contraire.

A une heure et demie après midi nous eûmes dépassé l'arète du Turlo et nous pénétrions dans la vallée subordonnée de la Quarazza, opposée à angle droit à celle de la Sésia, lorsque la condensation nuageuse devint très forte. De gros cumuli à allure variable ne laissèrent que des éclaircies rares et le tout fut accompagné d'un grésil momentané. Un résultat aussi intense tenait de près à un orage, et en effet, en consultant les observations de Genève, du Saint-Bernard et de Turin, je trouve que les vents sud-ouest, ouest et nord se disputaient dans cette

journée l'empire de l'atmosphère; mais le nord l'emporta et dans la profonde vallée de la Quarazza, je retrouvai les courants verticaux qui, tout en suivant d'une manière générale l'axe de la vallée, en déviaient cependant diagonalement, de manière à tendre de préférence vers les escarpements de la base du mont Rose. Cette attraction, occasionnée par l'influence prédominante de cette énorme masse, est l'inverse de l'effet des cascades nocturnes déjà observées dans les vallées d'Aoste et de Cogne, et mérite par conséquent d'être signalée.

Une première visite, faite dans la soirée, aux mines d'or de Pestarena, m'empêcha de saisir l'instant critique du reflux; je me contenterai donc de dire qu'à quatre heures la brise était encore ascendante dans la vallée de Macugnaga; qu'à neuf heures du soir elle descendait avec vivacité, et qu'alors aussi le ciel se purifia pour quelques heures, après avoir été plus ou moins nuageux toute l'après-midi.

Val Anzasca.

Le 18 septembre, à Pesterana, temp. 8°,8, à six heures du matin, le ciel s'était voilé durant la nuit, mais seulement dans la région montagneuse, car au-dessous de cette nappe, je découvrais parfaitement, du côté de l'embouchure de la vallée, le ciel plus pur, quoique vaporeux, des plaines de l'Italie; c'est que le vent méridional était revenu sur les Alpes, tandis que le N.-E. régnait à Turin.

Des lambeaux nuageux demeuraient comme fixés à la moitié de la hauteur des contreforts du mont Rose, et ils grossirent avec une telle rapidité, qu'à dix heures du matin, la pluie revint par une température de 9°,4. A midi

le stratus épaissi n'était élevé que d'une cinquantaine de mètres au-dessus du fond de la vallée, et acquit un cours ascendant assez vif, en répandant une bruine presque continue qui, de temps à autre, dégénérait en pluie sans averse. Ces chutes d'eau du matin et de l'après-midi n'ayant du reste apporté aucune neige nouvelle sur les hauteurs voisines, je suis porté à croire que les nuages étaient très bas, et que probablement les hautes cimes du mont Rose se trouvaient éclairées du soleil, d'où dériverait la brise montante qui se manifesta vers l'heure de midi et son retour en sens inverse dès cinq heures du soir, avec un entraînement très lent de la nappe aquifère. Cependant, comme les vents orientaux régnaient du côté de l'Italie durant le jour, et que la vallée est dirigée de l'ouest vers l'est, il serait bien possible que l'ascension du jour fût provoquée par ceux-ci; mais dans ce cas l'effet nocturne n'aurait pas dû avoir lieu comme de coutume, et le lendemain 19 septembre, à six heures du matin, le ciel, passablement purifié, présentait des éclaircies espacées, au milieu de nuages supérieurs poussés par le sud.

Les vapeurs inférieures se montraient, ainsi que hier, à pareille heure, adhérentes aux sommités, et de même encore, malgré leur apparente immobilité, elles s'étendirent peu à peu dans la matinée, de manière à former un stratus qui, vers les dix heures, s'avança avec une assez grande rapidité vers l'extrémité supérieure de la vallée. Ce mouvement devint de plus en plus fort; à une heure il fut assez vif pour que le voile en fût déchiré, et les lambeaux, poussés par la brise, se dressèrent contre le mont Rose, comme d'immenses colonnes irrégulièrement torses qui dans leur progression en démasquaient succes-

sivement les divers points culminants. Ce transport occasionnait quelques ondées passagères, lorsque des masses plus denses passaient au-dessus de Pestarena, et le soir, entre cinq et six heures, le mouvement devint inverse, de telle sorte que vers les sept heures, avant mon arrivée à Ponte-Grande, près de Bannio, le reflux était très prononcé.

Le 20 septembre, à cinq heures du matin, la pureté du ciel était sans égale; aussi je pus découvrir, pour la première fois, le magnifique ensemble du mont Rose; son arête dorsale ne tarda pas à être éclairée par les rayons solaires, et les parties basses de la vallée ne recevant encore que la lumière diffuse, le courant nocturne se montra, dès six heures du matin, faible et incertain, alternativement ascendant et descendant, parce que Ponte-Grande est situé au point de jonction des deux vallées d'Anzasca et d'Oloccia, ce qui reproduisait la circonstance déjà observée à Verrès; peut-être encore que le peu de largeur du bassin, sa faible extension longitudinale et la manière dont il est dominé par un des plus grands colosses des Alpes, hâtent-ils, dans les belles matinées, l'instant du rebroussement; ce qui est certain, c'est que dès sept heures la période ascendante était décidée, qu'à partir de ce moment on vit de petits nuages parasites se former sur les flancs élevés de la vallée, et qu'ils étaient comme étirés dans le sens de l'action générale.

Bassin de la Toccia et Simplon.

J'arrivai à Pié-di-Mulera dans la même journée, vers les dix heures, et près de là, dans la grande concavité de la Toccia, je trouvai déjà établi un courant vif qui la

remontait en se dirigeant vers les hauteurs du val Formazza.

Les vents septentrionaux régnaient alors en Italie, tandis que le sud-ouest continuait à dominer sur les Alpes; aussi vers onze heures les parasites avaient prodigieusement grossi : leur couleur grise et leur apparence tuméfiée annonçaient de nouvelles averses dont la chute commença effectivement dans la nuit, et elles m'assaillirent le lendemain au bord du lac Majeur. Malgré ces dispositions orageuses, le flux diurne n'était pas encore altéré; quand je quittai Vogogne à trois heures de l'après-midi, mais mon départ m'empêcha de donner suite à ces observations.

Je revins à Vogogne pendant une nouvelle nuit de tonnerre et d'énormes averses, et malgré cela, le lendemain 22 septembre, à cinq heures du matin, le ciel était d'une pureté presque absolue.

Le vent descendait alors en suivant la pente des plaines encaissées de la Toccia, quoique la marche de quelques légers cirrhi indiquât qu'il régnait un vent contraire dans les parties supérieures de l'atmosphère.

A sept heures et demie les vapeurs condensées s'élevaient le long des contreforts alpins, malgré une brise centrale encore descendante; celle-ci se maintint de même à onze heures à Domo d'Ossola, à midi à Crévola, puis dans la vallée latérale du Védro, et cette anomalie remarquable devint de plus en plus prononcée à mesure que je m'élevai sur la route du Simplon, vers les parties supérieures de laquelle je fus atteint, à sept heures du soir, par un vent N. ou N.-O. d'une extrême violence.

Si la chaude Lombarde m'avait déjà glacé au mont Cénis malgré sa température de 15° centigrades, l'effet fut bien autrement rude sous l'influence de celui-ci, qui, venant de

raser les glaciers et les neiges du Simplon, m'apportait avec le rayonnement nocturne un froid de + 5° centigrades, tandis qu'à midi j'avais eu à supporter le climat italien de Domo-d'Ossola. En définitive, c'était un vent général qui, régnant à la superficie des Alpes, s'épanchait par-dessus les cols et les sommités, d'où il se répandait dans les vallées en dégénérant en fausses brises dont l'allure était en contradiction avec celle des vraies brises diurnes.

Simplon; Valais.

Le matin du 23 septembre, à 7 heures, par un beau soleil, je quittai le village du Simplon, situé sur le versant italien, pour gagner le point culminant de l'hospice. La tempête de la veille avait cessé; aussi durant ce trajet, vers les 8 heures du matin, j'observai un vent ascendant très vif, quoique intermittent, et contraire au vent supérieur qui alors, comme la veille, suivait une direction N.-O. ou N.-E. qu'il faisait prendre aux légers nuages plus élevés que les pics environnants. Ce vent ascendant peut donc être considéré comme le résultat d'une marée atmosphérique, mais il me fut impossible de l'étudier longtemps, car il s'effaça dès que j'eus atteint la partie horizontale du col, et me laissa dès-lors en prise au vent supérieur.

Sur le versant opposé, depuis midi jusqu'au soir, les courants montants étaient établis dans toutes les gorges que croise la route; cependant, vers les 2 heures et demie, le vent supérieur avait tourné à l'O. et au S.-O., en déchirant dans cette conversion le voile nuageux qui s'était successivement établi au zénith des Alpes, sans que son opposition avec l'allure des brises de terre contrariât leur allure, et cette circonstance confirme trop évidemment l'existence des

marées autour du Simplon pour qu'il soit nécessaire de nous y arrêter davantage.

A mon entrée dans le Valais, leur direction était aussi naturellement tournée vers les parties supérieures du bassin du Rhône, et enfin vers 6 heures du soir, après le coucher du soleil, à l'embouchure de la Visbach, une brise descendait en suivant le cours du torrent, ce qui démontre que dès-lors l'effet diurne était régularisé pour ce dérivé du mont Rose.

Le 24 septembre, à 8 heures du matin, par un ciel pur, la fumée de Viège remontait déjà l'étroite vallée du Visbach, tandis que dans le bassin du Rhône la brise était encore descendante. Le moment d'incertitude commença à s'y manifester vers les 9 heures du matin; la direction ascendante se prononça d'une manière modérée à 10 heures et devint très vive à midi, auprès de Fourtemagne; j'avais été prévenu en quelque sorte de cette interversion par les nuages parasites des hauteurs qui déjà, quelque temps avant la période d'oscillation vague, obéissaient d'une manière décidée à l'impulsion diurne. Ce flux persévéra avec toute sa force jusqu'à Sierre, vers les 4 heures du soir; mais au coucher du soleil, à Sion, il s'affaiblit, et enfin, à 8 heures, les premières brises descendantes se firent sentir à Ardon.

Les parasites du matin s'accrurent durant la journée, de manière à former des nappes presque continues le long des deux chaînes du Valais, et cependant le zénith de la dépression demeura limpide ou du moins ne fut traversé que par de légers cirrhi très élevés, alignés du nord au sud, ce qui nous donne une nouvelle preuve à ajouter à tant d'autres, de l'effet réfrigérant que les hautes sommités exercent sur les vapeurs entraînées par les vents verticaux.

Suite du Valais; Martigny.

Dans la nuit qui précéda le 25 septembre le ciel s'était complétement purifié; la température de l'atmosphère ne s'élevait qu'à 8° vers 6 heures du matin, avant que le soleil n'éclairât les cimes, et ses rayons n'éprouvant aucun obstacle, la brise fut ascendante autour d'Ardon, dès 8 heures du matin; elle demeura telle jusqu'aux environs de Martigny, où j'arrivai à 11 heures; mais en approchant de ce point je trouvai une complication qui sera facilement comprise après le développement des particularités topographiques de la localité.

Martigny peut être considéré comme placé au centre d'une espèce d'étoile à trois branches, formées, l'une par le confluent des vals d'Entremont, de Bagnes, de Ferret et de Trient, et les deux autres par les parties supérieures et inférieures de la vallée du Rhône qui s'y brise presque à angle droit. Chacune de ces branches possède des propriétés spéciales dépendantes de leur configuration. Celle du premier système formant un plan rapide, doit naturellement faire la fonction d'un aspirateur d'autant plus énergique qu'il est surmonté par la série des cimes éternellement glacées qui s'étendent depuis le mont Vélan jusqu'au mont Blanc. Son effet s'exerce de préférence sur la branche du Rhône supérieure, d'abord parce qu'elle lui est directement opposée et qu'elle présente de plus un large évasement jouant le rôle d'une plaine, tandis que la branche inférieure n'étant qu'un défilé oblique et profondément encaissé entre les dépendances des Dents du Midi et de Moreles, ne peut que contribuer à l'alimentation générale.

D'après ces détails, il sera facile de concevoir que j'aie dû ressentir aux approches de Martigny des brises inverses

à la marche naturelle, et qu'à Martigny même elles étaient décidément tournées vers les sommités du Trient. Du reste, la dilatation de l'atmosphère ascendante, jusque alors comprimée dans le défilé du Rhône inférieur, pouvait encore produire des tourbillons dont l'effet immédiat doit être d'aggraver cette anomalie locale, et cela d'autant mieux que le courant général éprouve une inflexion subite en passant d'un des côtés de l'angle dans l'autre.

Ces premières observations faites, je montai aux mines de Chemin, dont l'exploration m'empêcha d'en reprendre la suite avant 5 heures du soir. Alors, vers le moment du soleil couchant et sur la Dranse, la marée était encore montante vers les massifs du Gétroz, tandis que du côté de Martigny elle se dirigeait vers le col de Trient, chacune de ces subdivisions du flot aérien s'établissant de préférence dans les dépressions les plus marquées du plan de pente général; mais, après quelques balancements d'une courte durée, cette allure changea; les fumées du bourg de Martigny s'étalèrent dans leur Combe et celles de Martigny même s'allongèrent dans la large concavité du bassin du Rhône, de manière à former une nappe dont la partie la plus notable remontait en suivant la branche supérieure du fleuve, et dont l'autre, plus courte, s'étendait vers la branche inférieure, sans qu'il fût cependant possible d'apprécier une ligne de séparation dans cet épanchement angulaire. La journée avait été magnifique, sauf quelques légers cirrhi qui avaient paru dans la matinée et qui ensuite s'effacèrent.

De Martigny au lac de Genève.

Le 26 matin, au soleil levant, la température était de 7°,8 à Martigny, et les fumées de l'endroit se trouvaient

alors alignées fort au loin du côté de la rive gauche du Rhône supérieur; le rôle partiel de cette branche comme plaine s'était donc prononcé fortement durant la nuit; vers les 6 heures et demie cette nappe se souleva un peu, mais sans cesser de prendre le même cours; enfin, à 7 heures et demie du matin, elle se renversa vers la vallée de Trient.

En quittant cette localité pour me rendre au bourg Saint-Maurice, vers 8 heures et demie, je trouvai dans la gorge du Rhône inférieur un vent violent qui suivait la direction descendante; sous son influence l'atmosphère était d'une transparence et d'une pureté telles, que les distances s'annulaient, les montagnes se rapetissaient, les intervalles compris entre les flancs des vallées secondaires se trouvaient effacés et l'on pouvait pour ainsi dire distinguer chaque couche des gigantesques Dents de Midi et de Moreles. Cependant vers 10 heures et demie, la température de l'atmosphère étant de 16°,5, cette tempête commença à dégénérer en une brise douce, puis vinrent les coups d'air ascendants accompagnés d'une diminution sensible dans la diaphanéité de l'atmosphère; enfin, vers midi, étant à Saint-Maurice, la marée montante était parfaitement régularisée et d'une certaine vivacité, dernière circonstance que l'on devait d'ailleurs concevoir *à priori* d'après l'étranglement de cette partie du bassin.

Vis-à-vis de Bex la vallée du Rhône s'élargit pour former la large plaine horizontale qui précède le lac. Deux vallées latérales y aboutissent en ce point, savoir, d'une part, sur la rive droite, celle qui, passant par les salines, s'élève rapidement jusqu'aux Mœuvron et les Diablerets; et de l'autre, sur la rive gauche, celle d'Illiers qui gagne le col de Golèze. Chacune d'elles soutirait de son côté les por-

tions correspondantes de l'air du bassin, car à 2 heures et demie, le thermomètre indiquant 18°,8, je voyais les fumées de cette dernière se raréfier de plus en plus à mesure qu'elles s'étendaient suivant la pente de leur encaissement et la marche inverse des courants dans la vallée des salines où je me trouvais alors, était trop sensible et trop soutenue pour laisser le moindre sujet de doute.

Ces allures diamétralement opposées dans deux vallées situées en regard l'une de l'autre, fournissent une des meilleures preuves que l'on puisse citer en faveur de l'indépendance des flux et reflux atmosphériques, car on ne peut concevoir aucun vent général capable de produire un pareil résultat; il deviendra encore plus saillant si je rappelle que dans les mêmes instants ces aspirations partielles ne dérangèrent nullement le courant de la large vallée du Rhône.

Il se maintint uniforme, même après que le soleil eut cessé d'éclairer la Dent de Midi, et les fumées des villages riverains, tels que Port-Valais, etc., s'étalaient alors en amont sous cette forme de longue nappe horizontale dont j'ai eu assez d'occasions de citer des exemples. Les habitants du pays la regardaient comme un pronostic de beau temps pour le lendemain, mais ils ignoraient probablement l'anomalie de la matinée; aussi à 8 heures et demie, après le début de la nuit, il se forma quelques nuages sur les Alpes; ils s'agrandirent ensuite au point de constituer un stratus uniforme qui voilait complétement le ciel dans la matinée suivante, et les pluies survinrent bientôt après.

Cependant, malgré ces préparatifs d'un changement de temps qui commençaient à se manifester, comme je l'ai dit, à 8 heures et demie du soir, la brise descendante se faisait sentir à Villeneuve, et elle régnait encore, mais fai-

blement et d'une manière incertaine, vers 7 heures du matin, par une température de 13°,4, puis elle disparut pour faire place à une petite tempête du sud qui nous accueillit sur le lac, le 27 septembre, vers les 10 heures du matin.

Pour compléter cette série d'observations sur le Valais, j'ajouterai que les bateliers de Villeneuve connaissent très bien ces brises périodiques; ils distinguent celle de nuit sous le nom de Vauderon, et celle de jour sous celui de Rebas; ce dernier commence généralement à souffler, d'après leurs observations, vers les 10 heures du matin, et l'autre dès la tombée de la nuit.

Vallée de l'Isère, environs de Moutiers.

N'étant encore qu'au début de mes observations à l'époque où je parcourus la Tarantaise, en 1838, et ignorant l'art de les faire d'une manière complète, je dois me borner à tenir compte des circonstances suivantes.

Le 4 septembre je partis de Moutiers, à 7 heures du matin, pour me rendre à Pesey et dans les défilés qui encaissent l'Isère jusqu'aux environs de Villette; il régnait, comme d'ordinaire à pareille époque, un vent descendant vif qui faiblit vers les 8 heures, lorsque les rayons du soleil plongèrent entièrement dans la vallée, et prit enfin son cours ascendant. Il se maintint tant que je demeurai dans les resserrements et tant que dura la matinée; mais à mon arrivée dans le bel évasement d'Aime, je ne trouvai plus qu'un calme plat, d'autant plus pénible à supporter qu'aucune agitation de l'air ne venait tempérer l'intensité de la réverbération à laquelle sa limpidité me laissait en proie; aussi je puis dire sans exagération que dans le cours de mes voyages j'ai peu fait de marches aussi pénibles que

celle à laquelle je m'étais assujéti durant cette stagnation absolue de l'atmosphère.

Cependant vers 5 heures du soir, le soleil n'étant pas encore couché, je trouvais dès l'entrée de la gorge étroite et orientée N.-S. du torrent de Pesey, un courant descendant très fort.

Il devançait évidemment son temps; aussi le lendemain le ciel était couvert et la pluie tomba. Il paraît donc qu'un vent du sud supérieur faisait équilibre à la brise ascendante, soit en refoulant les courants partiels dont elle se compose, soit en amenant dans les régions supérieures des conditions météorologiques capables de faire équilibre aux causes agissantes dans le bas. Leur effet devait être d'ailleurs facilité par le grand élargissement de la vallée de l'Isère, circonstance suffisante pour diminuer l'énergie du mouvement de la colonne en le divisant sur une trop grande surface.

A mon retour des hauteurs, le 9 septembre à 2 heures du soir, j'entrai de nouveau dans les défilés précédents, où je retrouvai le vent ascendant très vif, bien que le temps fût couvert, et les habitants du pays m'apprirent qu'il y était ordinaire.

Ainsi donc certaines parties de cette vallée sont sujettes à présenter le phénomène des marées atmosphériques; et si elles sont moins énergiques dans les unes que dans les autres, on peut facilement rendre compte du fait par les différences considérables que présente la largeur du bassin en ses divers points, en sorte que pour les étudier convenablement il faudrait se poster par exemple dans les étranglements de Saint-Marcel au-dessus de Moutiers, et non pas dans cette ville même, parce que les vallées de l'Isère, du Thoron et du Nant de Belleville, qui y

aboutissent, doivent se contrarier réciproquement en vertu de leurs inégales dimensions.

Résumé.

Les circonstances variées que nous venons de faire connaître autorisent à tirer les conclusions suivantes.

1°. Les aspérités du sol déterminent journellement un flux et un reflux atmosphérique qui se trahissent par des brises ou des vents ascendants et descendants, connus de temps immémorial dans certaines localités sous les noms de *Thalwind, Pontias, Vésine, Solore, Vauderon, Rebas, vent du mont Blanc, Aloup du vent.*

2°. Ces courants d'air se développent au plus haut degré dans les concavités des vallées, mais sans leur être exclusivement propres, car ils se manifestent le long de toutes les rampes, et le courant des vallées n'est que la résultante des ascensions et des cascades latérales et partielles. (Vallées de Cogne, d'Aoste, de la Quarazza, plan de Saint-Symphorien, Pilat, Chessy.)

3°. Le passage du flux au reflux, et réciproquement, est rapide dans les gorges étroites et aboutissant, après un court trajet, à des hautes sommités. (Vallées d'Anzasca, de la Sesia, de la Visbach, de Trient, de Cogne, de val Megnier, Martigny, Simplon.) Il est plus tardif dans les bassins généraux, où le flux n'est en général franchement établi qu'à dix heures du matin, et où le reflux ne commence à être régularisé que vers les neuf heures du soir. (Vallées du Gier, d'Azergue, de la Brevenne, de l'Arc, d'Aoste, de la Foccia, du Rhône supérieur.) L'intervalle entre les marées montantes et descendantes est rempli par des oscillations ou des redondances alternatives; l'heure de cet instant critique varie avec les saisons et aussi avec quel-

ques circonstances météorologiques accidentelles. (Vallées d'Aoste, Maurienne, Nyons, Gier.)

4°. Les vents de vallées sont réguliers dans les vallées régulières, mais présentent des accidents vers leurs embranchements. Ces irrégularités peuvent se manifester suivant le mode d'emboîtement des vallées, soit dans la période diurne (Martigny, Aoste?), soit dans la période nocturne (Verrès, Bannio, Saint-Jean-de-Maurienne, Martigny, Firminy).

5°. La configuration des parties supérieures des vallées exerce encore une grande influence sur ces vents, suivant les heures et les saisons; ainsi ils sont tantôt plus prononcés de jour que de nuit (Maurienne), tantôt davantage la nuit que le jour (Pontias, Aloup-de-Vent, Chessy). Quelquefois c'est l'hiver avec ses neiges qui est le plus favorable aux vents nocturnes (Maurienne, Pontias); d'autresfois c'est l'été, pour les vents de jour (Maurienne). Il serait curieux d'examiner sous ce rapport l'influence des cirques elliptiques qui forment les parties supérieures et terminales des vallées jurassiques et subalpines, comparativement aux terminaisons douces et insensibles des montagnes primordiales. Par exemple, dans la vallée de Joux, les alternatives de chaud et de froid sont si brusques, qu'on y éprouve quelquefois des variations de 20 degrés en quelques heures, et que l'on a vu les faucheurs couper de la glace le matin avec leurs faux, tandis que quelques heures après le thermomètre y indiquait 38° au soleil. Il est impossible que de pareilles différences ne produisent pas des courants extraordinaires.

6°. L'effet de ces marées est en général plus prononcé dans les vallées larges, et s'affaiblit dans les ramifications latérales (Maurienne, Aoste); cependant quand le bassin

devient une véritable plaine, capable de subvenir à une très grande dépense ou d'absorber une masse considérable, alors les effets s'affaiblissent; ainsi, rarement le Pontias atteint le cours du Rhône, et autour de Genève les brises de la vallée de l'Arve paraissent assez affaiblies pour n'avoir pas excité l'attention des habiles observateurs de cette ville; cependant le fait serait à vérifier dès à présent.

7°. En comparant le phénomène des marées autour des montagnes à celui des brises de terre et de mer qui se produisent périodiquement le long des côtes, on voit qu'à la même époque où les vents diurnes de mer poussent les vaisseaux dans les ports, le flot aérien s'élève aussi de son côté autour des montagnes, et que l'inverse a lieu durant la nuit. Il suit donc de là que la totalité de l'atmosphère du bassin du Rhône devrait être soumise journellement à un mouvement qui la porte, d'une part, de la mer vers le continent, et de celui-ci vers les sommités du plateau de la France centrale ou de celles des Alpes et du Jura, après quoi elle retournerait durant la nuit vers son point de départ. Mais la lenteur avec laquelle un mouvement quelconque se transmet dans une grande masse d'un fluide élastique, annulle en partie ces effets. Cependant cette annihilation n'est pas toujours complète, et dès ce moment je suis porté à croire que les légers courants qui se manifestent autour de Lyon dans les journées que l'on peut considérer comme calmes d'ailleurs, ne sont que le résultat de ces oscillations, dont je développerai les effets dans une autre occasion.

8°. Les marées atmosphériques poussent avec elles les corps susceptibles de flotter; c'est ainsi que, suivant les circonstances, les fumées, et surtout la vapeur d'eau, vont se condenser durant le jour autour des hautes cimes (val-

lées d'Aoste, de la Maurienne, de l'Ossela, d'Anzasca, de la Sesia, val d'Illiers, col du Géant, Valais, Pilat), ou bien sont ramenés durant la nuit vers les concavités (Martigny, Chessy, Saint-Marcel, vallée du Gier, col du Géant, etc., etc.,); d'où il suit que l'air se dessèche durant la nuit et devient plus humide durant le jour sur les hauteurs, tandis que l'effet inverse a lieu pour la nuit dans les concavités (Genève, col du Géant, Sainte-Paule).

Il est facile de voir, d'après cela, que ces marées doivent jouer un rôle important dans le développement des nuages parasites et dans les phénomènes de la distribution des pluies et des orages.

9°. L'air chaud des plaines, s'élevant durant le jour, tend à échauffer les vallées et les sommités, mais cet effet est contrebalancé en partie par l'évaporation qu'il occasionne, en sorte qu'il peut dessécher et refroidir (Maurienne); d'un autre côté la brise nocturne tend à refroidir les vallées en y portant le froid des régions supérieures; de là l'explication de la fraîcheur subite occasionnée par l'Aloup-de-Vent, des congélations de vapeur d'eau occasionnées par le Pontias, des gelées printanières qui, à rayonnement égal, affectent plus particulièrement les végétaux des vallées; on pourrait encore trouver dans ces effets l'explication de quelques-unes des anomalies de température que les voyageurs ont reconnues à diverses hauteurs, sur le flanc des montagnes.

10°. Ces circonstances, combinées avec les précédentes, devront être prises en considération dans les questions où il s'agira de discuter l'influence des vallées sur la santé (crétinisme, fièvres des vallées, et surtout celles de la Bresse).

Ces courants d'air exercent aussi une influence sur la

végétation en troublant la symétrie naturelle (Aoste, Maurienne).

11°. Les vents verticaux tendent à altérer les mesures des hauteurs prises barométriquement, et les formules laissent beaucoup à desirer sous ce rapport (de Saussure).

12°. Les vents généraux supérieurs peuvent, dans certaines circonstances, altérer le flot ou le jusant aérien (Maurienne, Allagna, Aoste, Ossola, Martigny, mont Cenis), ou bien les compliquer (Cogne); mais leur effet n'est pas toujours assez énergique pour le détruire entièrement (mont Thabor, val Sesia); quelquefois ils produisent un calme plat (Tarentaise). Il suit de là que les pronostics de beau temps déduits de la régularité de l'allure des brises sont souvent contredits par l'expérience (vallée de la Brevenne, Chessy, Bex). Cependant on peut dire qu'en général le renversement des courants est suivi d'une pluie (Maurienne).

13°. Enfin les circonstances de température locale peuvent encore annuler les brises montagnardes; c'est ainsi que le Pontias cesse de souffler lorsque, dans le court intervalle des nuits chaudes de l'été, la terre, échauffée par un soleil brûlant, n'a pas le temps de se refroidir suffisamment.

Théorie.

Il ne suffisait pas d'avoir établi l'existence des marées aériennes, et l'on concevra facilement que le but de toutes ces recherches devait être naturellement d'en amener la théorie; mais en cela nous avons été devancé par M. Saigey, et voici de quelle manière il l'expose :

« Concevons, dit-il, un plateau qui s'élève jusqu'au centre de gravité de la colonne atmosphérique : si l'aire

vient à s'échauffer de $10^{o},0$ au niveau de la plaine, et proportionnellement dans chaque tranche, on trouve par le calcul que le centre de gravité de l'air s'élève de 192 mètres; mais le sommet du plateau ne bougeant pas, la couche d'air, qui se trouve actuellement à la même hauteur, est plus pressée de tout le poids de ces 192 mètres d'air, c'est-à-dire de 9 millim. $\frac{1}{3}$ de mercure.

» Pour maintenir l'équilibre, il faudra que la pression augmente d'autant sur le plateau; donc l'air y affluera des lieux environnants. Réciproquement il est visible que quand l'air viendra à se refroidir, ce gaz refluera du plateau vers tous les lieux circonvoisins, en sorte que les courants marcheront en sens inverse.

» Il est évident aussi que quand la pression augmentera sur le plateau, elle devra diminuer dans le voisinage, *et vice versâ*, puisque ces variations seront le résultat du transport d'une portion d'air, laquelle pressera alternativement sur le plateau et en dehors.

» Sans aller plus loin dans le développement de ce fait, on peut le présenter sous la forme générale suivante : Toutes les fois que l'air se réchauffe, il afflue des lieux bas vers les lieux élevés; il ne peut se refroidir sans couler en partie des lieux élevés vers les lieux bas. »

Voilà donc une loi mathématique très simple qu'il s'agit de lier aux circonstances physiques, et une première idée à ce sujet a été émise par M. Gras à l'occasion du Pontias; mais elle ne satisfait pas à toutes les données de la question, car il admet, comme je l'ai déjà fait voir, que le caractère le plus saillant de ce vent est de ne souffler que durant la nuit, faute d'avoir saisi la connexion qui existe entre le Pontias et la Vésine.

Il pose en principe qu'en vertu des circonstances loca-

les, l'air contenu dans la gorge de l'Eygues devient, durant la nuit, sensiblement plus froid que celui de la plaine adjacente, et qu'alors l'équilibre ne pouvant subsister entre ces deux portions de l'atmosphère, la masse la plus rafraîchie s'écoule simplement, en vertu de sa plus grande densité, du côté où se trouve la partie encore dilatée par la chaleur.

Or, pour rendre ensuite cette explication applicable au phénomène diurne, il faut supposer une variation totale de température plus grande sur les montagnes que dans les plaines, résultat diamétralement opposé à l'expérience.

En effet, les observations de l'inépuisable de Saussure, faites simultanément au col du Géant, à Chamouny et à Genève, l'amènent à conclure que le soleil agit avec beaucoup moins de force sur les sommités que dans les lieux bas, puisque la différence entre le maximum et le minimum y est beaucoup moindre; et voici quelles sont les différences qu'il a trouvées dans le mois de juillet:

Col du Géant........	5°,32 centig.
Chamouny..........	12,61
Genève..............	13,79

Des résultats analogues ont été obtenus en août 1821, entre le mont Cenis et Milan, par les officiers de l'état-major piémontais chargés de la mesure de l'arc du parallèle moyen. Leurs observations, faites au lever du soleil et à trois heures de l'après-midi, pendant quinze jours, leur ont donné les moyennes suivantes :

	Matin.	Soir.	Differ.
Hospice du mont Cenis.	11°,76	16°,82	5°,06 centig.
Milan...............	20,10	26,83	6,73

On retrouve la même loi si l'on compare entre elles les différences entre les maxima et les minima de Genève et du grand Saint-Bernard; car une période de douze années fournit pour l'amplitude des excursions thermométriques dans chacune de ces stations :

Années.	Genève.	St-Bernard.
1826	53°,74	42°,00
1827	55,00	48,62
1828	42,12	40,12
1829	46,87	43,49
1830	54,50	42,50
1831	43,62	41,12
1832	44,75	35,75
1833	41,62	36,37
1834	44,00	35,25
1835	44,50	39,99
1836	48,30	41,90
Moyennes	47,18	40,64

Ces chiffres paraîtront sans doute assez nombreux pour appuyer la généralité de la loi énoncée, et au premier aperçu ils semblent se prêter à l'application de la théorie qui a déjà été donnée à l'occasion du phénomène des brises du littoral maritime, dont l'analogie avec celles des montagnes doit être maintenant sentie; c'est-à-dire que, sachant que l'on explique les brises de mer par les ruptures de l'équilibre atmosphérique, occasionnées alternativement le jour et la nuit par les fortes variations de température que subit l'air des plaines, tandis que celui qui recouvre les mers en conserve une beaucoup plus cons-

tante, on pourrait être tenté de dire que : si, dès le coucher du soleil, la température s'abaisse proportionnellement davantage au-dessus d'une plaine qu'autour des hauteurs, la contraction doit faire affluer vers la plaine l'air de la région montagneuse, et que réciproquement, durant le jour, l'atmosphère des plaines s'échauffant davantage, doit tendre à s'élever et produire les vents ascendants.

Mais cette explication serait en contradiction avec celle des brises de terre et de mer; car si dans les deux circonstances on a, d'une part, une température presque constante, et de l'autre, une température très variable, il ne faut pas non plus perdre de vue que leurs positions relatives sont inverses, en sorte que si l'on conçoit facilement que la raréfaction diurne de l'atmosphère continentale détermine l'aspiration d'un vent de mer, on doit aussi naturellement supposer que la même raréfaction diurne de l'air des plaines doit déterminer la chute de l'air froid et moins dilaté des hauteurs, et provoquer un courant descendant, résultat contraire à l'observation.

Il en serait de même pour le vent nocturne; car si alors l'air de la sommité se refroidit proportionnellement moins que celui de la plaine, il serait possible jusqu'à un certain point d'admettre qu'elle doit maintenir son atmosphère dans un état de dilatation quelconque et provoquer un vent nocturne montant, comme la mer provoque alors un vent de terre.

Cependant, pour ce dernier cas, on peut concevoir aussi que l'énorme contraction de l'atmosphère des plaines l'emporte sur l'exiguité de la dilatation maintenue par les sommités, en sorte qu'en définitive, le courant serait encore descendant la nuit comme il le serait d'ailleurs le

jour. Il suit donc de là que l'explication des brises littorales n'est applicable tout au plus qu'à une partie du phénomène des marées aériennes montagneuses, et nous sommes amenés à leur chercher une cause différente, en faisant le raisonnement suivant :

Dès que le soleil commence à éclairer une cime, il détermine l'échauffement de sa surface, et par suite une raréfaction dans la couche d'air en contact. Celle-ci s'envole alors pour faire place à la tranche suivante qui subit la même loi, en sorte que de proche en proche l'aspiration tend dans la matinée à se transmettre jusqu'à la plaine. Cependant le soleil s'abaisse aussi graduellement sur celle-ci, et dès-lors le résultat inverse aurait lieu, puisque la plaine s'échauffe plus que la sommité, s'il n'était prédominé par une cause plus énergique qui résulte de l'élancement du cône montagneux dans la région atmosphérique.

Ses flancs solides, opaques, à teintes plus ou moins sombres, absorbent avec force les rayons calorifiques et échauffent par conséquent plus fortement la couche d'air ambiant que ne peut l'être une couche située à égale hauteur dans l'atmosphère diaphane. De là une raréfaction au contact, une ascension continue, et par suite un vent montant qui lèche constamment la surface de la montagne.

Pour se convaincre de l'intensité d'une pareille cause, il suffit de se rappeler la température de 49° trouvée sur l'herbe sèche de la côte du Rocherai, à Saint-Jean-de-Maurienne ; et d'ailleurs, pour mieux l'apprécier, j'ai encore fait les expériences suivantes, à l'aide de thermomètres enveloppés de laine noire et blanche.

Mont Cenis, hôtel de la Poste, à $5^{m},0$ *au-dessus du sol.*

Midi, à l'ombre	13,80
Thermomètre blanc, au soleil	23,50
Thermomètre noir, au soleil	28,00

Mont Cenis, dans un recoin de la route fortement échauffé du soleil, et à 2 pieds au-dessus du sol.

Midi, à l'ombre	13,80
Thermomètre blanc, au soleil	33,00
Thermomètre noir, au soleil	37,40

Simplon; point culminant de la route, le 23 septembre, entre neuf heures et demie et dix heures du matin.

Thermomètre ordinaire.	A l'ombre, à 2 pieds au-dessus du sol	1°,8 centig.	
Thermomètre blanc		18°,2	Différence, 4°,20
Thermomètre noir		23°,0	

Tourtmagne, bords du Rhône; à la même heure et dans des circonstances atmosphériques à peu près identiques, le 24 septembre.

Thermomètre ordinaire.	A l'ombre, à 2 pieds au-dessus du sol	11°,3 centig.	
Thermomètre blanc		23°,0	Différence, 4°,00
Thermomètre noir		27°,0	

Ces résultats sont sans doute trop peu nombreux pour qu'il soit permis de les traduire en une loi quelconque, mais ils suffisent pour établir le fort échauffement que les corps, même placés à de grandes hauteurs au-dessus du niveau de la mer, sont susceptibles d'éprouver sous l'influence solaire, et par conséquent aussi celle que doit éprouver la couche d'air en contact.

Voyons maintenant ce qui a lieu pour la nuit. Les observations de Pictet, de Six, de Leslie, de Wells, et plus récemment encore, de Marcet et Arago, ont suffisamment mis en évidence que la couche d'air plus ou moins épaisse qui est en contact avec le sol éprouve durant la

nuit un refroidissement local qui est en désaccord avec la loi du décroissement général de la température, à mesure que l'on s'élève dans l'atmosphère.

Cet effet, qui paraît être le résultat du refroidissement des parties solides de la surface terrestre par suite du rayonnement nocturne, est applicable aussi bien aux flancs inclinés d'une montagne qu'aux surfaces horizontales des plaines, et d'après cela nous dirons que si, durant la nuit, celles-ci perdent beaucoup de chaleur, les flancs d'une montagne en émettent aussi et que dès-lors, l'air environnant tend à se condenser et à tomber par suite de l'augmentation de sa pesanteur spécifique, d'où résulte, en dernière analyse, un reflux dont l'effet peut être aggravé, comme nous l'avons vu, par la forte contraction de la masse atmosphérique des bas-fonds.

Après avoir posé les lois générales, il n'était pas sans intérêt d'examiner divers cas particuliers, car on a déjà vu que l'état normal est quelquefois contrebalancé ou même renversé par des causes éphémères, telles que des vents généraux et autres.

Ces circonstances deviennent palpables si l'on compare les mêmes détails des observations faites entre deux points donnés. Soient pris, par exemple, au hasard les divers mois de l'année 1836. Ils donnent entre Genève et le grand Saint-Bernard, tantôt des variations de température moindres pour la hauteur que dans la plaine, tantôt des résultats contraires, comme on peut le voir par le tableau où le dernier cas est indiqué par le signe — et l'autre par le signe +.

Mois.	Genève.	Gr. St.-Bernard	Différences.
Janvier......	6,93	6,15	+ 0,80
Février......	6,56	7,22	— 0,66
Mars........	8,57	10,57	— 2,00
Avril........	8,53	9,22	— 0,69
Mai..........	10,56	10,51	+ 0,05
Juin.........	12,02	10,05	+ 1,97
Juillet.......	13,46	7,70	+ 5,76
Août.........	12,00	6,69	+ 5,31
Septembre ...	9,79	6,56	+ 3,23
Octobre	3,80	4,81	+ 3,99
Novembre ...	6,47	7,09	— 0,62
Décembre....	4,49	4,90	— 0,81

L'examen de ce résumé permet de conclure que, durant cette année, les mois d'hiver ont dû souvent présenter des marées inverses entre ces localités, et des effets analogues paraissent aussi s'exercer dans la Maurienne, puisque la saison d'hiver y est peu favorable pour l'établissement des brises diurnes; mais on ne peut pas déduire de ces irrégularités une loi relative aux saisons, car d'abord le mois de janvier présente une anomalie, et d'ailleurs les différences négatives hyémales, comparées aux résultats positifs de l'été, sont tellement faibles, que l'on doit naturellement être porté à n'y voir que de simples effets momentanés.

Ces aperçus sont confirmés par les expériences comparatives faites simultanément à Saint-Jean-de-Maurienne, par monseigneur Billiet, qui a bien voulu me seconder dans mes recherches au mont Cenis, où ma station était à l'hôtel de la Poste royale, dans un endroit aéré et à 5 mètres au-dessus du sol, en sorte que l'instrument se

trouvait, autant que possible, à l'abri des échauffements et refroidissements extraordinaires du sol par l'influence ou le rayonnement nocturne; d'ailleurs le vent régnant n'a pas pu porter les émanations du lac de ce côté. Le résultat définitif de ces observations est consigné dans le tableau suivant :

SAINT-JEAN.				MONT CENIS.			
Dates.	Heures.	Maxim. Minim.	Différenc.	Dates.	Heures.	Maxim. Minim.	Différenc.
24 août..	2 ½ S.	21,50	9,30	24 août..	1 ½ S.	14,00	9,70
25 août..	4 M.	12,20	13,10	25 août..	$5^h5'$M.	4,30	9,90
25 août..	3 S.	25,30	11,30	25 août..	12½ S.	14,20	7,40
26 août..	6 M.	14,00		26 août..	5 ½ M.	6,80	

D'où il suit que l'invasion de la Lombarde et sa violence ont occasionné dans la première journée une perturbation en vertu de laquelle la Maurienne a présenté de moindres écarts que le mont Cenis ; aussi cette station a été, comme nous l'avons dit, le théâtre d'une lutte constante entre les brises et le vent méridional. Dans les deux autres périodes, la Lombarde s'étant modérée, les lois ordinaires des variations respectives de la température ont repris leur empire, et probablement aussi les brises ont joué leur rôle dans la vallée de la Maurienne.

Avant mon départ pour Cogne, je m'étais concerté à Ivrée avec M. le docteur Gotha, météorologiste zélé, qui me transmit les résultats suivants que je mets en opposition avec ceux que j'ai obtenus au village.

IVRÉE.				COGNE.			
Dates.	Heures.	Maxim. Minim.	Différenc.	Dates.	Heures.	Maxim. Minim.	Différenc.
7 sept..	5 ½ M.	17,00	7,50	7 sept..	5 ½ M.	7,20	9,80
7 sept..	2 S.	24,50		7 sept..	2 ½ S.	17,00	

et l'on se rappellera sans doute, à la vue de cette grande variation pour la hauteur, le violent effet produit par le nord durant cette journée, ainsi que l'anomalie survenue la veille à Aoste.

J'aurais desiré pousser plus loin ces rapprochements à l'aide des comparaisons entre Genève et le grand Saint-Bernard : malheureusement les indications thermométriques de cette dernière station sur lesquelles je comptais pour mon voyage sont incomplètes en septembre ; cependant, quoique les résultats consignés plus haut laissent beaucoup à desirer, je les crois de nature à appuyer ma proposition, et il sera toujours facile aux météorologistes de les varier au point d'arriver à en tirer quelques lois générales.

Sur la construction des appareils destinés à observer le pouvoir rotatoire des liquides ;

Par M. BIOT.

Plusieurs chimistes français et étrangers s'étant trouvés arrêtés dans des expériences de chimie optique par les imperfections des appareils dont ils faisaient usage, et par l'incertitude où ils étaient sur la manière de les employer,

il m'a semblé utile de spécifier ici, diverses conditions que ces appareils doivent remplir, et aussi quelques précautions qu'il faut prendre pour en obtenir des résultats exacts. Ce sont des choses très faciles, et qu'une pratique persévérante apprendrait bientôt à un physicien exercé; mais elles sont indispensables, car la réussite est impossible si l'on ne s'y astreint pas.

L'ensemble de l'appareil est fort simple. La lumière blanche des nuées est d'abord reçue sur la première surface d'un verre noir plan et poli, qui la renvoie dans un tuyau muni de diaphragmes intérieurs, suivant une direction telle, que le faisceau ainsi isolé, et transmis par les diaphragmes, se trouve polarisé par réflexion aussi complétement que possible. Ce faisceau arrive ensuite perpendiculairement sur la première surface d'un prisme biréfringent, achromatisé, qui est placé au centre d'un cercle divisé, et porté sur une alidade mobile. Le plan du cercle est pareillement perpendiculaire à la direction du rayon réfléchi. Alors, en faisant mouvoir l'alidade vers la droite ou vers la gauche du plan de réflexion, elle entraîne le prisme, qui tourne ainsi autour de l'axe du faisceau réfléchi, en lui demeurant toujours perpendiculaire. La succession des images, ordinaires, extraordinaires, que ce mouvement développe dans les différentes directions où l'on amène l'alidade, fait connaître l'état de polarisation plus ou moins complet du faisceau réfléchi; et, lorsqu'il est complétement polarisé, le sens de sa polarisation, qui coïncide avec le plan de réflexion, se trouve indiqué sur le cercle divisé par la position que prend l'alidade quand le prisme ne donne qu'une image unique formée par la réfraction ordinaire. La division où l'index de l'alidade s'arrête alors sur le cercle, est ce que

j'appelle *le point zéro de la polarisation directe*. Il est commode que ce point coïncide avec le zéro des divisions tracées sur le cercle, ou qu'il en soit très proche; et l'artiste qui construit l'instrument assure cet avantage, en plaçant l'origine de la graduation dans le plan de réflexion de la glace polie. Pour fixer les idées, je supposerai, dans ce qui va suivre, que le plan de réflexion est vertical, et que le zéro des divisions est placé au sommet supérieur du cercle. Alors le prisme biréfringent devra être fixé sur l'alidade, suivant une direction telle, que l'image extraordinaire E soit nulle ou presque insensible quand l'index de l'alidade sera amené sur o°.

Les choses étant disposées ainsi, ayez des tubes creux, de terre ou de métal, terminés par des glaces minces à faces parallèles; puis, ayant rempli l'un d'eux avec certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, ou des acides quelconques à l'exception du tartrique et de ses composés, interposez ces plaques liquides dans le trajet du faisceau polarisé, avant qu'il arrive au prisme biréfringent amené sur le point zéro. L'image extraordinaire E, qui était nulle ou insensible, restera telle; et par conséquent la polarisation primitivement imprimée par la réflexion n'aura pas été troublée. Tous les liquides qui la laissent ainsi subsister sans dérangement sont ce que j'appelle *moléculairement inactifs*. Ils le paraissent du moins pour nos sens, dans les limites d'épaisseur restreintes où nous les pouvons étudier.

Mais une multitude d'autres liquides, tels que les dissolutions de diverses espèces de sucres, la plupart des huiles essentielles, les solutions d'acide tartrique et de ses sels, ou de ses dérivés, les solutions des diverses fécules par des acides, dans tous les états de désagrégation, enfin

une foule de liqueurs animales ou végétales, étant interposées de même, troublent la polarisation primitive, et la transportent, pour chaque rayon simple, dans un autre plan que celui où elle avait lieu d'abord. Cela se voit tout de suite, parce que l'image extraordinaire E qui était précédemment nulle, reparaît immédiatement; et même, si le liquide interposé laisse passer des rayons de diverses réfrangibilités, ce qui est le cas habituel, cette image paraît colorée, parce que le plan de polarisation des rayons transmis est dévié inégalement selon que leur réfrangibilité est différente. Pour étudier isolément cet effet, au moins sur l'un d'eux, il faut interposer entre le prisme et l'œil une plaque de ces verres rouges, colorés par le protoxide de cuivre, qui, lorsqu'ils sont suffisamment épais, ne transmettent qu'une seule espèce de rayons, voisins du rouge extrême du spectre. Alors l'image extraordinaire E qui reste visible, est uniquement composée de ces rayons rouges sensiblement homogènes. Or, en tournant l'alidade du prisme vers la droite ou vers la gauche de l'observateur, on retrouve toujours une certaine position où cette nouvelle image E devient nulle, comme elle l'était primitivement; de sorte que l'arc parcouru par l'alidade, depuis le point zéro, mesure l'angle de déviation que le plan de polarisation des rayons rouges purs a subi, vers la droite ou vers la gauche de l'observateur, en traversant le liquide interposé. Cet angle, pour chaque liquide, est proportionnel à l'épaisseur interposée; et il reste invariable quand on agite le liquide dans son tube, ou qu'on écarte ses particules les unes des autres, en le mêlant avec des liquides inactifs qui n'agissent pas sur lui chimiquement. Par ces résultats, et même par le seul fait de la non-sy-

métrie de l'action exercée ainsi dans des liquides, sous l'incidence perpendiculaire, on voit que la déviation totale observée est la somme des déviations infiniment petites successivement imprimées au rayon par les groupes moléculaires actifs disposés sur son trajet. De sorte que le sens de cette déviation, et sa grandeur, pour l'unité de masse active traversée, sont deux phénomènes caractéristiques de la constitution actuelle des particules agissantes, dans lesquels leur mode d'agrégation accidentel n'intervient pas. Les substances qui dévient ainsi les plans de polarisation des rayons lumineux, dans un certain sens propre, en vertu de leur action moléculaire, sont ce que j'appelle des substances *moléculairement actives*. On ne peut évidemment leur attribuer cette dénomination, qu'en étudiant leurs effets, dans l'état libre et désagrégé de leurs groupes matériels, conséquemment après les avoir liquéfiées par la fusion, ou la dissolution dans des liquides inactifs. Car l'agrégation, accompagnée de l'état cristallin, peut développer des actions de masse qui imitent celles-là, sans que les molécules isolées, ou agrégées confusément, hors de l'état cristallin, les exercent. C'est ce qu'on observe dans le quartz. Parmi la multitude d'expériences que j'ai eu l'occasion de faire sur ce sujet, je n'ai jamais rencontré de substance moléculairement active qui n'eût au moins un élément organique. Alors la faculté déviante persiste dans toutes les combinaisons où la substance active entre sans que ses groupes moléculaires soient chimiquement décomposés. Mais l'intensité de la déviation, et même son sens, vers la droite ou vers la gauche du plan primitif, varient généralement avec la nature ainsi qu'avec les proportions des principes dont se compose la combinaison.

Jusqu'ici j'ai considéré spécialement l'action exercée sur le rayon rouge pur, parce que c'est le seul que l'on puisse isoler complétement par l'interposition de verres colorés; et ainsi c'est toujours à lui qu'il faut ramener définitivement les observations pour les rendre comparables. C'est ce que j'ai fait dans les formules insérées aux Mémoires de l'Académie, et aux *Comptes rendus*, où elles sont présentées toutes préparées pour des applications, avec des exemples qui en éclaircissent l'usage. Je n'ai donc qu'à y renvoyer. Mais, en étudiant les couleurs des images extraordinaires qui s'observent immédiatement, sans verre rouge, à travers des liquides incolores, j'ai trouvé que, pour toutes les substances actives jusqu'ici connues, à la seule exception des solutions d'acide tartrique dans des liquides inactifs, les déviations des divers rayons simples sont presque exactement réciproques aux carrés des longueurs d'accès des éléments lumineux considérés comme matériels; ou, ce qui revient au même, aux carrés des longueurs des ondulations dans le système ondulatoire. De là, non-seulement on déduit les teintes des images formées dans toutes les positions du prisme biréfringent, de manière à ne pas pouvoir les distinguer de l'expérience; mais encore, ce qui est infiniment utile, on trouve que, dans la succession des teintes extraordinaires qui apparaissent à mesure que le prisme tourne, il y en a une extrêmement distincte, et facilement reconnaissable, qui répond avec une approximation singulière à la déviation des rayons jaunes purs, et que l'on peut ramener à celle des rayons transmis par les verres rouges, en la multipliant par $\frac{23}{30}$. Cette teinte est un violet bleuâtre qui suit immédiatement le bleu intense, et précède immédiatement le rouge jaunâtre, dans le progrès

de la rotation; et, tant par sa nature spéciale, que par son opposition tranchée avec les deux autres entre lesquelles elle est toujours comprise, il est impossible de ne pas la reconnaître avec une parfaite évidence quand on l'a seulement cherchée une fois par les caractères précédents. C'est ce qu'ont éprouvé toutes les personnes qui ont bien voulu essayer avec moi ce genre d'observations. Et elles parvenaient bientôt à arrêter le mouvement du prisme exactement au même point que moi, parce que l'incertitude d'appréciation des couleurs, résultante de la diverse organisation des yeux, se trouve ici complétement levée par le mode de succession qui amène celle que je viens de désigner. Or non-seulement l'observation ainsi effectuée est infiniment plus facile et plus prompte qu'avec le verre rouge; mais l'apparition des couleurs, jointe à leur changement soudain autour du point de passage, devient un indice tellement sensible, que, par exemple, un millième en poids de sucre de cannes dissous dans l'eau, manifeste ainsi son pouvoir rotatoire avec évidence à travers une épaisseur d'un demi-mètre, ce qui est une longueur de tube qui n'a rien d'incommode à employer. Ce mode d'observation si simple et si facile, suffit parfaitement pour toutes les recherches courantes, où l'on n'a pas besoin d'établir des lois fondamentales, mais seulement de constater des identités ou des différences de constitution moléculaire, ce qui est presque toujours le but de la chimie; et l'on peut toujours le compléter par les déterminations plus rigoureuses faites avec le verre rouge. Mais j'ai dit tout-à-l'heure que les solutions d'acide tartrique dans des liquides inactifs y échappent. Leur action sur les divers rayons du spectre suit de tout autres lois, dépendantes de

la nature du système fluide formé, ainsi que de ses proportions pondérales, de sorte que l'emploi du verre rouge ne peut alors être évité. Cette exception, jusqu'à présent unique, est sans doute bien surprenante; elle l'est d'autant plus, qu'elle disparaît instantanément dans les combinaisons de l'acide avec des bases énergiques, ou avec l'acide borique, lesquelles reprennent la loi habituelle de dispersion des plans de polarisation pour les rayons d'inégale réfrangibilité. Des propriétés si remarquables, et si complétement exceptionnelles, semblent bien propres à solliciter l'attention des chimistes sur le corps qui les possède; car elles se réunissent pour leur indiquer que la constitution moléculaire de l'acide tartrique renferme quelque grand secret de chimie, qui semble déjà s'offrir à leurs soupçons dans les propriétés étranges que ce même acide communique aux solutions dont il fait partie.

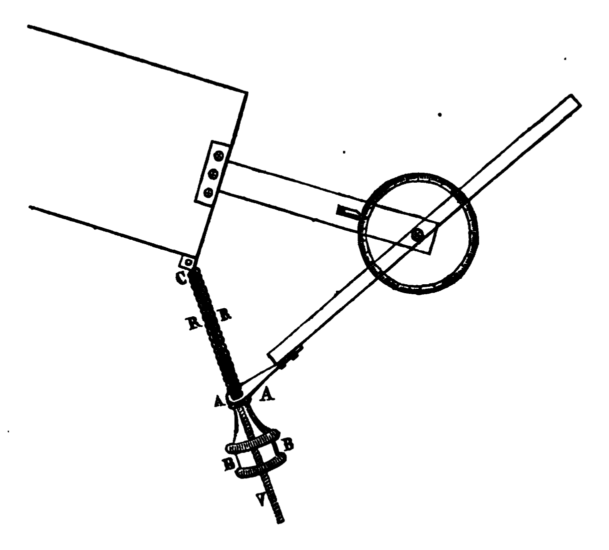
En joignant à l'exposition précédente les formules que j'ai si souvent employées dans mes Mémoires ou dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, pour calculer le pouvoir moléculaire propre de chaque substance d'après les déviations des plans de polarisation observées, on aura tous les principes de cette étude nouvelle des corps, que j'ai cru pouvoir désigner par le nom de *Chimie optique*. Mais il me reste à décrire plusieurs précautions de détail indispensables pour que les expériences réussissent, et fournissent des éléments de calcul exacts. Tel est même le but principal de cet écrit. Supposant donc l'ensemble de l'appareil suffisamment connu par la description générale rappelée plus haut, je vais successivement passer en revue ses diverses parties, en indiquant les conditions de précision qu'il faut leur donner pour qu'elles réalisent conve-

nablement les effets qu'elles sont destinées à produire ; et je m'aiderai au besoin de figures pour la clarté de l'exposition.

I. *Miroir réflecteur.*

Ce miroir, formé d'un verre noir, est destiné à jeter dans le tuyau de l'appareil un faisceau délié de lumière blanche des nuées, après l'avoir polarisé par réflexion. Cela exige que sa surface réfléchissante forme avec l'axe du tuyau un angle d'environ 35°30′. On le rend donc mobile autour d'un axe horizontal faisant corps avec le tuyau, de manière que l'on puisse l'amener dans cette position, et l'y fixer par une vis qui l'arrête. Pour régulariser cette opération, la plupart des artistes adaptent autour de l'axe de rotation un cercle divisé que le miroir entraîne en tournant, et dont il amène successivement les divisions devant un index fixe, lequel doit répondre à 0° quand le plan du miroir se trouve dirigé suivant l'axe du tuyau. De sorte qu'en faisant tourner ce plan jusqu'à ce que la division 35°30′ arrive devant l'index, on le suppose dirigé convenablement pour que le rayon réfléchi dans le tuyau soit polarisé. Mais cette disposition est très imparfaite, et souvent fautive. Car, d'abord, l'angle de polarisation, sur le verre dont ils font usage, est rarement tel qu'ils le supposent, ou qu'ils le marquent dans leurs constructions. Puis, le mouvement de la main est trop grossier pour amener le miroir dans sa position précise, et il s'en écarte toujours quelque peu lorsqu'on serre la pince qui doit le fixer. Enfin, la polarisation d'un rayon blanc ne peut jamais être complète, à cause de l'inégale réfrangibilité des rayons élémentaires qui le composent : de sorte qu'après s'être guidé sur l'index pour amener le miroir près de la position la plus favorable, il faut pouvoir ensuite lui imprimer de très petits

déplacements, alternativement contraires, à l'aide d'un mouvement de vis, pour reconnaître cette position par ses effets mêmes, c'est-à-dire en analysant le rayon réfléchi, au moyen du prisme biréfringent, et arrêtant fixement le miroir, lorsque la polarisation observée de son ensemble est la plus complète. M. Cauchoix a réalisé toutes ses facilités dans les appareils qu'il a construits pour moi, en adaptant sous la monture du miroir, *fig.* 1,



une tige de vis CV, tournant à charnière en C, et passant librement dans un anneau AA porté par le prolongement du miroir. La portion de la tige comprise entre le point d'attache C, et l'anneau AA, est entourée d'un ressort à boudin assez fort pour tendre toujours à repousser énergiquement le miroir, et à le faire tourner ainsi autour de son axe de rotation. Mais cette tendance est contre-balancée, et son effet réglé, par un bouton à écrou BB, qui se visse au prolongement extérieur de la tige, de l'autre côté de

l'anneau A ; ce qui permet de modifier l'inclinaison du miroir sur l'axe du tuyau, par des mouvements aussi lents qu'on peut le desirer, en le laissant toujours fixé de lui-même au point où on l'abandonne. J'ai employé, et j'emploie encore de ces appareils, qui, une fois bien réglés, sont restés fixes pendant huit ou dix années consécutives sans avoir besoin d'aucune rectification.

La lumière des nuées est préférable à toute autre par sa blancheur. Dans nos climats du nord, où le ciel est trop souvent sombre, il y a de l'avantage à disposer l'appareil de manière qu'il la reçoive du côté du midi, où elle est habituellement le plus intense. Mais, après l'avoir ainsi établi fixement, comme on verra tout-à-l'heure qu'il faut le faire, il faut entourer le miroir d'une sorte de pyramide latérale qui l'empêche de recevoir directement les rayons solaires, conjointement avec ceux que l'atmosphère peut lui envoyer. Car la proportion de ces rayons directs, qui se polariserait par réfraction dans les couches du verre les plus voisines de la surface, et qui rejaillirait de là dans le tuyau par radiation, serait assez abondante, comme assez vive, pour donner dans le prisme biréfringent une image extraordinaire appréciable, qui se mêlant au faisceau spéculairement réfléchi, et polarisé dans le plan de réflexion, dénaturerait tous les résultats. Par le même motif, aux époques de l'année où la marche du soleil amène cet astre à jeter directement ses rayons sur le miroir pendant quelques instants, il faut ne jamais observer dans ces instants-là.

Mais tous ces soins pour obtenir une bonne polarisation seraient rendus inutiles si l'observateur qui doit analyser le faisceau réfléchi avait lui-même les yeux exposés à la lumière extérieure. Car, non-seulement il ne pourrait alors

apprécier que très grossièrement les conditions d'une polarisation exacte, mais une foule de phénomènes de rotation lui échapperaient par leur délicatesse, se trouvant effacés dans la sensation par le trop grand éclat étranger qui s'y mêlerait. C'est ce qui m'est arrivé pendant longtemps, avant que j'eusse soupçonné l'inconvénient de ce mélange; et il nuit même à la mensuration des phénomènes les plus manifestes, en exagérant les limites angulaires de rotation entre lesquelles les images extraordinaires qui s'y rapportent deviennent insensibles. Pour s'y soustraire, il faut absolument que le tuyau qui contient le rayon réfléchi, le prisme biréfringent qui sert pour l'analyser, et l'expérimentateur qui l'étudie, soient enfermés dans un petit cabinet parfaitement obscur, dont il ne sorte au-dehors que la seule extrémité antérieure du tuyau à laquelle le miroir réflecteur est adapté; l'orifice de sortie étant lui-même exactement fermé, sur tout le contour du tuyau, par l'application de plusieurs doubles de papier noirci, de manière qu'il ne puisse s'introduire par-là aucune lumière. Néanmoins, il faut aussi pouvoir, de temps en temps, faire arriver un peu de clarté dans cette obscurité, pour lire sur le cercle divisé le point de la graduation auquel on a amené l'alidade mobile. A cet effet, je pratique à côté de l'observateur une porte qu'il puisse, à sa volonté, ouvrir et fermer sans se déranger de devant l'appareil; et je la dispose de manière qu'elle regarde, en s'ouvrant, la partie du ciel de laquelle la lumière arrive; de sorte qu'en collant des papiers blancs sur cette face, d'abord intérieure, elle puisse éclairer, par réflexion rayonnante, le cercle divisé. Alors, quand on a conduit l'alidade mobile sur un certain arc de déviation, on ouvre la porte, juste autant qu'il le faut pour recevoir la faible lueur né-

cessaire à la lecture ainsi qu'à la transcription des résultats; puis on la referme aussitôt, en conservant à la pupille l'état de dilatation que lui a imprimé l'obscurité, et qui la rend plus délicatement sensible aux impressions du faisceau polarisé qu'elle étudie.

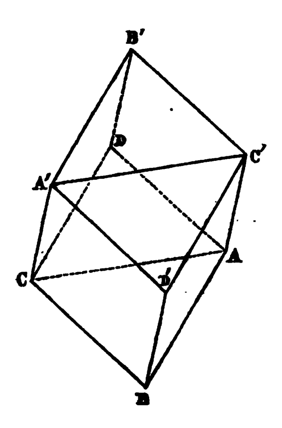
II. *Table qui porte tout l'appareil.*

Cette table, construite solidement, en bois noirci, doit être fendue dans toute sa longueur par une rainure, dans laquelle s'insèrent les pieds des tiges métalliques qui portent le tuyau avec le miroir réflecteur, le cercle divisé, et enfin les supports à fourchettes sur lesquels on pose les tubes d'observations. Comme toutes ces tiges doivent être amenées exactement dans le même plan vertical qui contient le rayon réfléchi, il faut que la rainure soit assez large pour laisser un certain jeu de mouvement latéral qui permette d'effectuer exactement cette coïncidence. Quand elle est opérée, on serre les pieds des tiges contre la table par des vis de pression qui les fixent invariablement. La hauteur de la table doit être telle, et tellement combinée avec l'inclinaison du tuyau sur l'horizon, que l'expérimentateur, placé derrière le prisme biréfringent, le trouve à la hauteur de son œil, soit en se tenant debout, soit en restant assis, ce qui vaut encore mieux, les observations étant toujours d'autant meilleures qu'il éprouvera moins de gêne. Le support du cercle divisé, et ceux qui sont destinés à recevoir les tubes, doivent être susceptibles de variation dans le sens vertical pour s'accommoder à l'inclinaison donnée au tuyau qui contient le rayon réfléchi. Il faut d'ailleurs que toutes ces pièces adhèrent à la même table, afin qu'un dérangement accidentel survenu par un choc les maintienne toujours dans les mêmes po-

sitions relatives, ce qui n'aurait pas lieu si on les établissait sur des tables séparées.

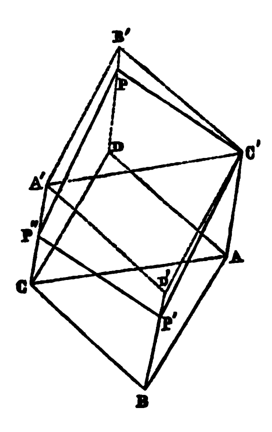
III. *Prisme biréfringent.*

Ce prisme doit être tel, qu'un rayon de lumière naturelle en s'y réfractant se résolve seulement en deux faisceaux, polarisés dans des sens rectangulaires. La manière la plus simple, ainsi que la plus sûre, de remplir cette condition, m'a paru être la suivante. Ayant choisi un petit rhomboïde de chaux carbonatée bien pur, et d'une constitution régulière, dont la section principale est ACA′C′, *fig.* 2,



je le coupe par un plan perpendiculaire à cette section, et incliné seulement de trois ou quatre degrés sur la base naturelle ABCD; de manière que le parallélisme primitif de ses faces supérieure et inférieure se trouve ainsi légèrement altéré dans la direction de la section principale,

comme le représente la *fig*. 3,



où l'on a tracé la coupe oblique en C'PP'P'' par des lignes pleines. Cela fait, si un rayon de lumière non polarisé est introduit dans ce prisme rhomboïdal, perpendiculairement à sa face naturelle ABCD, il se divise d'abord intérieurement en deux faisceaux d'égale intensité, qui se meuvent dans le plan de la section principale du point d'incidence, avec des sens de polarisation rectangulaires. Arrivés à la surface artificielle et oblique C'PP'P'', ces faisceaux ne se dédoublent pas en sortant du cristal. Chacun d'eux reste simple dans son émergence, en conservant le même sens de polarisation qu'il avait reçu intérieurement. L'obliquité de la face d'émergence les sépare seulement davantage; mais, étant très petite, elle n'altère pas sensiblement l'égalité primitive de leurs intensités, de sorte que toutes les conditions indiquées plus haut se trouvent remplies. Il ne reste qu'à corriger la dispersion chromatique que les deux faisceaux ont subie, et qui s'est principalement opérée dans leur émergence. Pour cela,

on remplace la portion enlevée du rhomboïde par un prisme de verre de même sens, et d'un angle tel que l'achromatisme soit rétabli, non pas exactement, car il ne peut l'être, mais aussi approximativement que possible, surtout dans l'image extraordinaire, qui est celle dont les teintes servent le plus spécialement d'indices pour les déviations. Ce prisme compensateur étant ainsi choisi, on le colle à la face artificielle du cristal par une mince couche d'essence de térébenthine épaissie; et ce système mixte est ensuite fixé au centre du cercle divisé, sur l'alidade mobile, de manière que la face naturelle reçoive immédiatement le faisceau lumineux réfléchi par le miroir. Alors le prisme compensateur de verre se trouve du côté de l'œil, et ne peut plus troubler les affections reçues par les rayons lumineux dans leur marche antécédente; au lieu qu'il les altérerait par son interposition si on le plaçait dans le trajet des rayons avant le cristal, comme on le fait quelquefois inconsidérément.

J'ai dit que l'obliquité donnée aux faces du rhomboïde ne devait être que de quelques degrés. Cela est nécessaire pour que la dispersion chromatique des deux faces ne soit ni trop forte, ni trop sensiblement inégale. Comme conséquence de cette disposition, il faut que les diaphragmes qui bornent le diamètre du faisceau réfléchi soient assez étroits pour que le prisme biréfringent sépare complétement les deux images formées, sans les écarter beaucoup au-delà de cette limite; parce qu'il suffit qu'on les puisse voir complétement distinctes, et que leur comparaison se fait d'autant mieux qu'elles sont plus proches. Cette limitation de l'épaisseur du faisceau réfléchi a encore l'avantage de rendre son état de polarisation plus complet; et tous ces motifs se réunissent pour exiger qu'on ne l'exagère

pas au-delà de ce qu'il faut pour le dédoublement complet des deux images.

Des opticiens auxquels on avait demandé des appareils de ce genre, ayant éprouvé de la difficulté à se procurer du spath d'Islande, ont cherché à le remplacer par des prismes de cristal de roche taillés parallèlement et perpendiculairement à l'axe des aiguilles, de manière à se compenser achromatiquement. Mais cette substitution est très vicieuse, parce qu'on ne parvient jamais à tailler et combiner ainsi des prismes cristallisés dans des directions telles, qu'il n'en résulte rigoureusement que deux images finales. On en voit toujours quatre, dont deux, à la vérité très faibles, deviennent sensibles dans des épreuves délicates. Elles le sont surtout ici pour l'observateur placé dans une complète obscurité, et elles troubleraient toute l'exactitude des résultats qu'il s'agit de déterminer. On évite avec sûreté cet inconvénient capital par la construction que j'ai indiquée plus haut, et je n'en connais pas qui présente aussi bien cet avantage. On a aussi essayé quelquefois de remplacer le prisme biréfringent par une plaque de tourmaline. Mais, lorsqu'une telle plaque est assez épaisse pour absorber complétement l'un des deux faisceaux intérieurs qui s'y forment, et pour transmettre ainsi l'autre polarisé en un seul sens, elle est toujours assez colorée pour dénaturer complétement les teintes de ce faisceau transmis, qui sont ici un élément important d'observation.

IV. *Manière de régler l'appareil.*

Les dispositions précédentes étant admises, il faut d'abord donner au rayon réfléchi l'état de polarisation le plus complet qu'il puisse recevoir. Pour cela on amènera le

miroir réflecteur dans la position marquée par l'artiste comme produisant approximativement cet état. Puis, on inclinera le cercle divisé qui porte le prisme, jusqu'à ce que son plan devienne exactement perpendiculaire à l'axe du tuyau qui contient le rayon réfléchi, ce qui rendra ce rayon perpendiculaire à la face naturelle du prisme biréfringent. Alors l'observateur s'enfermera dans le cabinet obscur; et, sans s'inquiéter du zéro des divisions, il fera tourner l'alidade mobile, jusqu'à ce que l'image extraordinaire E soit, sinon absolument nulle, du moins le plus faible qu'il est possible. Quand il aura bien constaté cette position, un aide placé au dehors, tournera doucement le bouton BB qui retient le miroir réflecteur, *fig.* 1, de manière à faire varier tant soit peu le plan de ce miroir autour de la position approximative qu'on lui avait d'abord donnée; et l'observateur, étudiant la polarisation du rayon dans chacune de ces positions successives, reconnaîtra bientôt celle où elle est le plus complète, par la condition que l'image extraordinaire y soit le plus complétement éteinte. Alors le miroir réflecteur restant ainsi fixé, l'observateur ouvrira la porte du cabinet pour amener l'index de l'alidade mobile sur le zéro des divisions, ce qui entraînera le prisme biréfringent; puis, la maintenant dans cette position, et ayant rétabli l'obscurité, il fera cette fois tourner le prisme seul dans sa monture, jusqu'à ce que l'image E disparaisse de nouveau. Alors il constatera par une dernière épreuve que l'inclinaison donnée au miroir est définitivement la meilleure, ou il l'y fera amener s'il en est besoin; et ceci reconnu, il fixera invariablement le prisme sur l'alidade par une vis de pression destinée à cet usage.

Si les opérations manuelles pouvaient être tout-à-fait

rigoureuses, l'appareil ainsi réglé amènerait toujours la section principale du prisme dans le plan de réflexion quand l'alidade marquerait 0° ; et alors le zéro de la polarisation primitive coïnciderait exactement avec le zéro des divisions tracées sur le cercle. Mais cet accord n'aura jamais lieu avec une entière rigueur. Pour déterminer le petit écart qui a pu rester encore, l'observateur tournera l'alidade, successivement vers sa droite et vers sa gauche, en l'arrêtant dans la position où l'image E est le plus complétement éteinte. Et, comme sa disparition subsiste sur une certaine étendue d'arc où elle est seulement insensible, il déterminera les limites de cet espace par des essais réitérés, au nombre de quinze ou vingt, après chacun desquels il se redonnera assez de clarté pour lire et noter la division à laquelle l'index de l'alidade s'arrête. La moyenne de ces déterminations, qui seront toujours extrêmement peu différentes les unes des autres, lui donnera la vraie position du zéro de son appareil à une petite fraction de degré près ; et il faudra répéter cette vérification de temps en temps, comme on répète celles des instruments d'astronomie, pour tenir compte des petits dérangements que les différentes parties de l'appareil auraient pu éprouver, par l'effet de leurs réactions mutuelles ou des variations de la température ambiante. Le point zéro ainsi fixé, sera l'origine à partir de laquelle il faut compter les arcs de déviation réellement opérés dans les diverses expériences. Il en résultera ainsi une petite correction à faire aux arcs immédiatement lus sur le cercle, pour ramener les déviations à leur valeur véritable, comptée de ce point. Si d'ailleurs tout l'appareil est bien réglé, lorsqu'on tournera l'alidade mobile sur toute la circonférence du cercle divisé, les images ordi-

ceux-ci et les nettoyer à l'intérieur. Au lieu que les tubes en verre reçoivent temporairement leurs obturateurs de glace, qu'on y fait seulement adhérer avec une légère couche de quelque lut, formé d'un mélange de cire et d'huile grasse, ou de gomme, ou d'essence de térébenthine épaissie. Dans tous les cas, il faut constater avec soin que les obturateurs ainsi employés n'exercent aucune action polarisante qui leur soit propre; et si l'on en trouve qui soient doués de cette propriété par un effet de trempe, il faut les rejeter, ou les faire recuire pour la leur ôter absolument.

Lorsqu'on veut faire usage des tubes en verre, on fixe d'abord un obturateur à leur extrémité inférieure, puis on étend une couche presque imperceptible de lut sur leur bout supérieur qui est encore découvert. On verse alors doucement le liquide que l'on veut observer, jusqu'à ce qu'il les déborde extérieurement par un petit ménisque capillaire. On écrase ce ménisque en appliquant le second obturateur, ce qui laisse l'intérieur du tube complétement plein, sauf quelque très petite bulle d'air qui parfois y reste, mais qui n'empêche nullement les observations. Ce système est alors introduit dans une enveloppe de cuivre de pareille longueur, qui se ferme par un bouchon à vis, percé d'une ouverture circulaire pour laisser le passage libre aux rayons lumineux transmis à travers le liquide. Le bout inférieur du tube enveloppé est percé de même. Le bout vissé vient appliquer sa tête sur l'obturateur supérieur, et le maintient en contact, ainsi que l'opposé, par la pression qu'il exerce. Quand le liquide introduit ne ronge pas le cuivre, on met d'avance le tube, muni de son premier obturateur, dans l'enveloppe avant de le remplir; la petite

portion qui déborde toujours quand on le ferme étant alors sans inconvénient.

Il faut avoir ainsi des tubes de diverses longueurs, comme de différents calibres, les plus fins pour les liquides les plus rares dont on n'a qu'une très petite quantité. J'en ai employé de tels où quelques grammes de liquide occupent plus d'un décimètre de longueur. Mais l'observation est plus facile quand on peut les employer un peu moins étroits. Lorsque le rayon polarisé s'y propage, il s'opère inévitablement sur leurs parois internes des réflexions partielles qui sont assez incommodes. On les évite alors en introduisant dans le liquide, à l'aide d'une tige de verre, des diaphragmes d'argent garnis extérieurement de découpures qui font ressort. On les y fait entrer quand le tube est à moitié rempli. Cette opération devient encore plus facile quand les tubes de verre sont fort longs, parce qu'ils sont généralement coniques. Alors, en appliquant le premier obturateur à leur bout le plus étroit, et les remplissant par le plus large, on y laisse tomber d'abord un diaphragme proportionné à cette moindre dimension, puis un plus large, qui s'arrête plus haut dans le liquide supérieur. J'ai tenu des combinaisons liquides en observation pendant des années entières dans des tubes ainsi préparés. Leurs longueurs doivent d'ailleurs être mesurées soigneusement entre les plans qui les terminent, au moyen de compas d'épaisseurs très exacts.

Les tubes de métal se remplissent et se ferment par un procédé différent. Je mesure d'abord leur longueur totale T avant que les bouchons qui les terminent y soient adaptés; puis je les y ajoute, je les enfonce à refus, et je marque sur leur contour extérieur le cercle où ils s'arrêtent. Soient D, D′ les distances de ces cercles à chaque

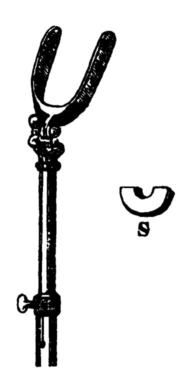
extrémité; je mesure alors exactement la profondeur de chaque bouchon, depuis son orifice jusqu'à la face interne de l'obturateur qui le termine. Soient Δ, Δ' ces distances. L'épaisseur du liquide introduit sera évidemment... $T + \Delta - D + \Delta' - D'$ lorsque les deux bouchons seront enfoncés jusqu'au refus.

Or l'un des bouchons, celui qui doit rester inférieur quand on remplit le tube, est plein sur tout son contour, et le bout du tuyau auquel il s'adapte ne porte non plus aucune ouverture. Après avoir revêtu cette extrémité d'une couche de lut presque imperceptible, j'y adapte son bouchon, mais sans l'enfoncer à refus, et en lui laissant au contraire une certaine longueur de course, ce qui allonge le tube d'une quantité égale à ce reste. Alors, intervertissant ce système ainsi préparé, je verse le liquide dans le tube jusqu'à le remplir, non pas totalement, mais jusqu'à une très petite ouverture circulaire pratiquée tout près de son orifice pour laisser échapper, tout-à-l'heure, les dernières bulles d'air qui s'y logeraient. Le bouchon qui s'adapte à cette extrémité est percé aussi d'un petit trou correspondant. Alors, quand le tube est rempli jusqu'à cette ouverture et que le bouchon y est inséré à refus, il reste au-dessus du liquide un petit espace rempli seulement d'air. Mais cet air s'exclut complétement avec la plus grande facilité en profitant du reste de course du bouchon inférieur; car en l'enfonçant un peu davantage, il pousse devant lui la colonne liquide dans la portion restée vide, ce qui chasse l'air qui s'y tenait. Quand on voit ainsi le tube complétement rempli, on tourne le bouchon supérieur, ce qui ferme la petite ouverture et retient le liquide seul emprisonné. Alors on mesure, avec un bout de décimètre divisé, la longueur

de course qui reste encore entre l'orifice du bouchon inférieur et son indice circulaire de refus; et si cette longueur est H, l'épaisseur totale du liquide compris entre les faces intérieures des obturateurs est évidemment $T + \Delta - D + \Delta' - D' + H$; de sorte qu'elle est toujours exactement connue. J'ai à peine besoin de dire qu'ici, comme dans les tubes en verre, on peut introduire, dans les parties déjà versées du liquide, des diaphragmes à ressort, pour prévenir les réflexions sur les parois internes des tubes employés.

VI. *Des supports à fourchettes destinés à porter des tubes d'observation.*

Ces supports sont représentés *fig.* 4 :



ils se composent inférieurement d'une tige métallique, dont le pied s'insère, et se fixe à vis, dans la rainure de la table, après qu'on l'a dirigée exactement dans le plan où s'opère la réflexion. Cette opération, assez délicate, ne peut s'effectuer utilement qu'après avoir élevé à

la hauteur du rayon réfléchi les fourchettes qui les terminent, et les avoir inclinées par un mouvement de charnière qui leur est propre, sur la direction de ce rayon. Quand on les a disposées ainsi approximativement, on y place un des plus longs tubes d'observation vide, et l'on achève de les ajuster de manière que le rayon réfléchi parcoure exactement le tube suivant son axe central. Ce résultat obtenu, on serre les vis qui fixent les pieds des supports ainsi que les charnières, et l'on constate de nouveau que l'exactitude de la transmission rectiligne s'est conservée. Comme il serait fort pénible de recommencer cette rectification délicate chaque fois que l'on change de tube, on l'évite d'abord, pour les tubes de verre, en donnant des diamètres égaux à toutes leurs enveloppes métalliques, de sorte que la direction des fourchettes une fois établie pour l'un d'entre eux se trouve l'être pour tous les autres. On établit aussi une égalité pareille entre tous les diamètres extérieurs des tubes de métal. Mais comme ceux-ci sont généralement beaucoup moindres, et qu'il ne serait pas à propos de les grossir inutilement, on a une pièce de métal auxiliaire S, qui s'ajuste dans les deux fourchettes, de manière qu'en y posant simplement ces tubes, ils se trouvent tout de suite centrés, quand les premiers le sont. Alors l'ajustement n'a besoin d'être opéré que pour une classe de tubes; et une fois qu'il l'est, on n'a jamais besoin d'y revenir, puisque toutes les observations peuvent se faire en tournant seulement l'alidade mobile, sans déranger aucune des relations précédemment établies entre les diverses parties de l'appareil. C'est là un des motifs qui m'a fait insister pour qu'il fût établi invariablement, et à demeure, dans un cabinet uniquement consacré à ces expériences. Car, une

fois qu'il est ainsi exactement réglé, avec toutes les précautions que je viens de décrire, il n'y a plus à y retoucher pendant des années entières ; et l'on n'a seulement qu'à vérifier de temps à autre l'exactitude de la polarisation, ainsi que la position du point zéro, qui y correspond sur le cercle divisé. Ceci est un avantage qu'on ne peut suffisamment apprécier qu'après en avoir été privé, et avoir éprouvé par expérience toutes les difficultés, ainsi que toutes les occasions d'erreur que présentent des appareils de ce genre, lorsqu'il faut sans cesse revenir sur les rectifications dont ils ont besoin. Les fourchettes à double calibre ont été très bien exécutées par M. Soleil, opticien à Paris.

Détermination numérique du pouvoir rotatoire moléculaire, d'après les observations.

Les principes sur lesquels cette détermination repose ont été développés avec trop de détail dans les Mémoires et les *Comptes rendus* de l'Académie pour qu'il soit nécessaire de les reproduire ici. Je me bornerai donc à rappeler que le pouvoir rotatoire moléculaire d'une substance est l'arc de déviation qu'elle imprimerait au plan de polarisation du rayon rouge extrême du spectre, en agissant isolément sur lui avec une épaisseur égale à l'unité de longueur, et une densité idéale 1. Je nomme $[\alpha]$ ce pouvoir ainsi exprimé. D'après cela, concevons que la substance active ne soit pas observée isolément, mais à l'état de simple mélange avec un liquide inactif, de sorte que ε soit sa proportion pondérale dans chaque unité de masse de la solution. Soit l la longueur du tube d'observation, δ la densité du mélange, α l'arc de déviation imprimé au plan de polarisation du rayon rouge, le pouvoir moléculaire $[\alpha]$

de la substance active ainsi étudiée, s'obtiendra par la formule suivante

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}.$$

On peut en voir des applications numériques dans les Mémoires de l'Académie, et dans les *Comptes rendus*; celui du 21 novembre 1839, en particulier, en renferme des exemples de toute espèce. Mais, si l'on voulait faire une étude spéciale des phénomènes rotatoires, et approfondir les conséquences que la chimie peut en déduire, ces exemples ne serviraient qu'imparfaitement sans la connaissance des principes qui les établissent. Alors, pour en avoir une idée complète, il faudrait recourir aux ouvrages suivants :

Mémoire sur les rotations que certaines substances impriment aux plans de polarisation des rayons lumineux (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome II, 1817);

Mémoire sur la polarisation circulaire, et ses applications à la chimie organique (*Mémoires de l'Académie des Siences*, tome XIII, page 39);

Mémoire sur les modifications que la fécule et la gomme subissent sous l'influence des acides (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XIII, page 437);

Méthodes mathématiques et expérimentales pour discerner les mélanges et les combinaisons chimiques définies ou non définies qui agissent sur la lumière polarisée; suivies d'applications aux combinaisons de l'acide tartrique avec l'eau, l'alcool et l'esprit de bois (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XV, page 93);

Mémoire sur plusieurs points fondamentaux de mécanique chimique (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XVI, page 229);

Applications de la polarisation circulaire à l'analyse de la végétation des graminées (*Nouvelles Annales du Muséum*, tome III, page 47);

Comparaison des lois suivant lesquelles les substances douées du pouvoir rotatoire dispersent les plans de polarisation des rayons lumineux d'inégale réfrangibilité (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 6 juin 1836, tome II).

Dans toute cette suite de recherches, j'ai caractérisé le sens actuel des déviations par la désignation du sens de mouvement que l'observateur est obligé d'imprimer à l'alidade mobile pour rendre l'image extraordinaire E nulle, et retrouver ainsi la nouvelle direction sur laquelle le plan de polarisation primitif a été transporté, en supposant toujours que le point zéro de la polarisation primitive a été préalablement amené vers le sommet supérieur du cercle divisé. Les choses étant disposées ainsi, lorsque le mouvement de l'alidade a lieu de la gauche vers la droite de l'observateur, je l'ai indiqué par le signe + joint au caractère ↗. Quand il s'opère au contraire de la droite vers la gauche, je l'ai indiqué par le signe — joint au caractère ↖. En suivant cette notation, l'expérimentateur écrit toujours les déviations telles qu'il les voit, au moment où il les observe; ce qui a pour lui deux avantages : le premier d'éviter toute chance d'erreur en écrivant ses résultats; le second de les reproduire facilement à ses yeux, comme à sa pensée, lorsqu'il les relit.

L'existence de la force rotatoire dans les fluides, avec les lois générales de dispersion qui l'accompagnent, et les indices qui la caractérisent comme moléculaire, ont été

nait seulement d'être publié en France. Ce procédé consiste, comme l'on sait, à opérer dans un appareil convenable la décomposition de l'eau à l'aide du zinc ou du fer et de l'acide sulfurique, et cela au contact de la matière dans laquelle on cherche à constater la présence de l'arsenic; alors, au moyen d'un petit tube de verre effilé, on dirige le gaz hydrogène sous une capsule de porcelaine où il est enflammé. La combustion étant incomplète, l'hydrogène est brûlé en premier, et il se dépose à la surface de la capsule une couche d'arsenic métallique (1).

Faisant pour la première fois usage de ce procédé, nous devions nous imposer l'obligation d'apprécier par des expériences préalables le degré de confiance que nous pouvions accorder aux résultats qu'il est susceptible de fournir. C'est donc en agissant en conséquence, que nous fûmes conduits à reconnaître que pour la question spéciale qui nous occupait, le procédé de M. Marsh était inapplicable et dangereux, par les raisons que voici : 1° c'est que le zinc (brut ou distillé) fournit à lui seul des taches arsénicales; 2° c'est que le zinc obtenu de la réduction de l'oxide zincique pur ne décompose point l'eau (2), et peut être en contact avec l'acide sulfurique

---

(1) Ce procédé est le même que celui qu'employa autrefois M. Thenard pour reconnaître si les étains et les zincs du commerce renfermaient de l'arsenic.

(2) Nous avons eu plus d'une fois l'occasion de constater que l'eau aiguisée d'acide sulfurique peut être sans action sur le zinc obtenu de la réduction de l'oxide zincique pur. Ce fait, publié pour la première fois par M. de la Rive, se trouve, il nous semble, recevoir une nouvelle confirmation par l'expérience suivante : Si à un mélange d'acide sulfurique aqueux et de zinc qui opère lentement la décomposition de l'eau, l'on ajoute $\frac{1}{100,000}$ d'arséniate potassique, la décomposition de l'eau s'effectue bientôt avec

sans produire de dégagement d'hydrogène. Nous observâmes enfin, qu'à mesure que nous enlevions tout l'arsenic du zinc qui devait nous servir à mettre ce premier corps en évidence, nous nous rapprochions d'un point où l'action mutuelle du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique était tout-à-fait ou presque nulle.

Ces observations, qui datent, comme nous l'avons dit plus haut, du mois d'octobre 1838, trop justifiées par tout ce qui dans ces derniers temps a été publié touchant l'application du procédé de M. Marsh, nous déterminèrent à renoncer à ce moyen d'analyse, d'ailleurs si simple et si promptement exécutable, et qui, à vrai dire, n'était inapplicable à la question que nous avions à résoudre, que parce qu'on aurait pu mettre à la charge de l'accusée l'arsenic fourni par le zinc même.

3. Après avoir exposé les motifs qui nous ont fait renoncer à l'emploi du procédé de M. Marsch, nous avons à dire un mot de ce qui nous a déterminé à négliger les procédés alors en usage, divisibles en deux genres, savoir : 1° en procédés applicables aux cas où l'on admet que l'arsenic existe à l'état d'acide arsénieux dans un corps de délit ; 2° en procédés applicables aux cas où l'on admet que l'arsenic se trouve ramené à l'état d'acide arsénique, ou bien d'arséniate. Dans ceux du premier genre, on précipite et sépare l'arsenic, soit en formant directement avec une base (la chaux, par exemple) un *arsénite insoluble dans l'eau,* soit en transformant l'acide arsénieux en *sulfide arsénieux,* au moyen du sulfide hydrique. Ces réactions qui se réalisent

---

une rapidité telle, qu'on a de la peine à maîtriser l'opération. Ajoutons cependant qu'une fois nous avons opéré sur un zinc du commerce, qui déterminait la décomposition de l'eau, bien qu'il ne contînt pas d'arsenic.

si aisément et si nettement en opérant en présence de l'eau, n'ont plus lieu ou ne s'effectuent que très difficilement lorsque l'acide arsénieux se trouve en contact avec des matières organiques, ce qui arrive ordinairement. On est ainsi exposé à conclure à l'absence de l'arsenic dans le corps du délit, alors même qu'il y existe réellement. Pour soustraire l'arsenic à l'influence des matières organiques, et le concentrer sous un petit volume, on a senti la nécessité de brûler les matières organiques avec lesquelles il peut se rencontrer; mais de cette manière, on rentre dans les procédés du second genre, c'est-à-dire dans ceux où l'on admet l'existence d'un arséniate, car l'oxidation de ces matières organiques ne pouvant être effectuée qu'autant que l'on fait usage de nitrate potassique, on se trouve alors précisément dans les circonstances les plus favorables à la formation de l'acide arsénique, et par suite à celle d'un arséniate. L'arsenic, ainsi amené par des opérations préliminaires à l'état d'*arséniate*, présente pour son isolement des difficultés de plus d'un genre. En effet, veut-on le séparer comme arséniate, en choisissant pour cela le composé le plus *insoluble*? les phosphates qui peuvent exister dans les matières organiques, viennent se confondre avec les arséniates. Veut-on, comme on l'a fait jusqu'ici, réduire l'acide arsénique à l'état de *sulfide arsénique*, au moyen du sulfide hydrique, en rendant acides les dissolutions d'arséniate? le précipité de sulfide arsénique se trouve toujours accompagné d'une si grande quantité de soufre, qu'on est exposé à perdre les traces de l'arsenic dans les opérations auxquelles on soumet ces divers corps réunis pour les séparer.

4. Je crois être parvenu à faire disparaître ces difficultés, par l'application de deux procédés que je vais exposer

successivement en les désignant, l'un par *procédé au moyen de l'acide sulfureux*, et l'autre par *procédé au moyen du chlorure ammonique*.

Ces procédés, ainsi qu'on pourra s'en convaincre, ont entre eux beaucoup de rapport, quant au fond. Ils comportent l'un et l'autre : 1° la destruction préalable de la matière organique, l'oxidation de l'arsenic et sa transformation en arséniate; 2° la réduction de l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, état dans lequel le chimiste peut toujours, si d'ailleurs la liqueur est acidulée par le chloride hydrique, effectuer une réaction bien nette, nous voulons parler de la *réduction de l'acide arsénieux à l'état de sulfide arsénieux* au moyen du sulfide hydrique, réaction qui a lieu sur des quantités de matières inappréciables à la balance.

Procédé au moyen de l'acide sulfureux.

5. Les matières suspectes, dans lesquelles on n'a plus à rechercher ni poison d'origine organique, ni préparations mercurielles ou stibiées, sont soumises à l'action de l'acide nitrique pur étendu d'eau, afin d'opérer la destruction des parties qui sont attaquables par cet agent oxidant.

Quand l'acide nitrique a détruit la majeure partie de ces substances organiques, on étend d'eau le résidu, et l'on porte le tout à l'ébullition pour l'abandonner ensuite au refroidissement; pendant qu'il s'opère, les corps gras ou résineux se séparent, et viennent se réunir et se figer à la surface du liquide acide. On les enlève et on les lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante, de manière à enlever toutes les parties salines qui pourraient s'y trouver interposées. Les eaux de lavage sont réunies à la liqueur

primitive, qu'on évapore ensuite jusqu'à consistance sirupeuse. Si, dans ce nouvel état, la liqueur a une teinte brun foncé, c'est une preuve qu'elle renferme encore une grande quantité de matières organiques; on ajoute donc alors une certaine portion d'acide nitrique qui produit une nouvelle oxidation. On recommence l'évaporation en continuant à faire des additions d'acide nitrique, jusqu'à ce que la liqueur soit amenée à une teinte orangé vif, époque à laquelle on fait évaporer la liqueur avec précaution, à feu nu d'abord, puis à la vapeur. On évalue approximativement le volume de la matière desséchée qui reste pour résidu de l'évaporation, et l'on y ajoute, dans la capsule même, deux fois et demie son volume de nitrate potassique pur pour compléter l'oxidation de la matière, ce qui ne pourrait avoir lieu sans l'addition de ce nouvel agent oxidant. Ce dernier sel, ainsi que la matière desséchée, sont redissous à chaud dans une quantité suffisante d'eau; la dissolution est de nouveau, comme précédemment, évaporée à siccité; mais cette fois-ci il faut continuellement remuer la liqueur, en l'étalant autant que possible sur les parois de la capsule. De cette manière, on obtient un mélange intime du nitre avec la matière qu'il doit brûler; après quoi l'on porte un point de la capsule à une température élevée; il s'opère alors une déflagration qui se propage insensiblement sur toute la surface que présente la matière soumise à l'analyse, en détruisant la substance organique.

S'il n'y avait point assez de nitre, la déflagration se ferait mal et ne se propagerait pas d'elle-même; puis le résidu serait charbonneux, ce qui serait le cas de suspendre l'opération et d'ajouter une nouvelle portion de nitre pour la recommencer, comme il a été dit précédemment.

Cette déflagration effectuée dans une capsule de porcelaine, il convient d'en retirer la matière restée pour résidu, et d'introduire celle-ci dans un creuset de platine ou d'argent pour la porter au rouge. Par cette précaution, on peut être certain d'avoir opéré la destruction complète de tous les produits organiques qui pouvaient accompagner l'arsenic. Le résidu ainsi obtenu, et que nous appelons résidu A, contient : 1° l'excès de nitre employé, mélangé de nitrite potassique; 2° du carbonate potassique; 3° de l'arsenic en quantité correspondante à l'arsenic libre ou combiné qui pouvait se trouver dans la matière analysée; 4° enfin les sels existants dans les matières organiques, ainsi que ceux qui ont pu prendre naissance par l'oxidation de certains radicaux. Parmi les premiers, on voit toujours figurer des phosphates et des chlorures, et parmi les seconds, des phosphates et des sulfates; 5° puis, finalement, des oxides libres ou en combinaison avec l'oxide potassique.

A ce résidu A, introduit dans une cornue de verre munie de son récipient, on ajoute un poids d'acide sulfurique pur, égal à celui du nitre que l'on a dû employer pour l'oxidation de la substance, et l'on chauffe de manière à dégager l'acide carbonique, la vapeur nitreuse, ainsi que la totalité de l'acide nitrique, et à produire en un mot une complète décomposition.

Le résidu B, resté dans la cornue, contient du bisulfate potassique mélangé avec les autres sels fixes; il retient en outre la totalité ou une partie de l'acide arsénique, suivant que dans le résidu A il y avait ou non des chlorures. Ce résidu B étant dissous dans l'eau, on y ajoute un grand excès d'acide sulfureux, on fait bouillir ensuite, et enfin on ajoute de nouvelles quantités d'acide sulfureux, lequel

a pour effet de ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux. Quand on juge que la réaction est achevée, on fait bouillir la liqueur pendant tout le temps qu'elle manifeste l'odeur si caractéristique de l'acide sulfureux; on la concentre au besoin quand elle est trop étendue. Arrivée au point convenable, on la laisse refroidir pendant quelques instants. On y dirige ensuite un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite bientôt la totalité de l'arsenic renfermé dans le résidu B, en le transformant en sulfide arsénieux.

Quant au produit volatil C, qui a été séparé du résidu B par la distillation, il contient toujours de l'arsenic, si toutefois ce dernier résidu contenait lui-même des chlorures alcalins, car, comme on le sait très bien, le chlorure sodique mélangé avec de l'acide arsénieux ou arsénique, ou enfin avec un arséniate traité par l'acide sulfurique concentré, fournit toujours un composé très volatil, le *chloride arsénieux*. Le produit volatil C doit donc être recueilli avec soin et délayé dans de l'eau; après cela on l'évapore, et l'on obtient de l'acide arsénique pour résidu. Ce dernier, traité par l'acide sulfureux et par le sulfide hydrique, comme cela vient d'être exposé ci-dessus à l'occasion du résidu B, donne un précipité de sulfide arsénieux, correspondant à l'arsenic qui s'est volatilisé à l'état de chloride arsénieux.

Le sulfide arsénieux obtenu du résidu B ou du produit volatil C, est réduit par les procédés connus; c'est-à-dire qu'on peut le traiter par l'argent, qui le transforme en sulfure argentique avec dégagement d'arsenic, ou le réduire par un mélange de carbonate sodique et de charbon, ou par de l'oxalate calcique. On peut enfin, dans le cas où l'on n'a à sa disposition qu'une très petite quantité de sul-

fide arsénieux, oxider ce dernier dans un petit tube, et diriger l'acide arsénieux qui se produit dans un tube de verre effilé, où il est réduit ensuite par le procédé qu'a indiqué M. Berzélius.

Le procédé par l'acide sulfureux, que nous venons de développer, et qui fournit des résultats d'une extrême précision (1), comporte cependant des opérations qui laissent quelque chose à desirer sous le rapport de la facilité et de la promptitude d'exécution.

L'emploi d'un excès de nitre étant indispensable au succès de l'opération, on se trouve dans la nécessité de faire subir un traitement au résidu A, qui a pour objet d'expulser, au moyen de l'acide sulfurique, l'acide nitrique et la vapeur nitreuse. En négligeant cette précaution, l'acide arsénique ne serait point réduit, car l'acide nitreux et la vapeur nitreuse seraient seuls altérés par l'acide sulfureux; en outre, ce dernier étant employé comme corps réducteur de l'acide arsénique, il est urgent de bien expulser les dernières portions d'acide sulfureux, ce qui ne peut avoir lieu que par une ébullition prolongée; on conçoit donc que sans cette seconde précaution, l'addition du sulfide hydrique déterminerait la précipitation d'une grande quantité de soufre provenant de l'altération réciproque des gaz sulfureux et sulfide hydrique.

---

(1) C'est, en effet, au moyen de ce procédé que nous avons pu nous prononcer affirmativement, et conclure à l'existence de l'arsenic dans les estomacs du père et des fils B... L'avantage de ce procédé se trouve aussi tacitement reconnu par une Note (*Ann. der Pharmacie*, t. XXX, p. 224) publiée en 1839, par M. Wœhler, relative à la réduction de l'acide arsénique en acide arsénieux, au moyen de l'acide sulfureux. Ce célèbre chimiste dit que cette réduction peut être appliquée à l'isolement de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.

Ce soufre peut induire en erreur des personnes inexpérimentées, ou rendre plus difficile la mise en évidence de l'arsenic qui s'est précipité à l'état de sulfide. Ce sont principalement ces deux raisons qui nous ont déterminé à substituer à l'acide sulfureux un autre agent réducteur, le chlorure ammonique (sel ammoniaque).

Procédé au moyen du chlorure ammonique.

6. La substance soumise à l'analyse est traitée d'abord comme il est dit dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire qu'on commence par brûler la matière organique par l'acide nitrique, puis par le nitre, et qu'on finit enfin par avoir un résidu A, ayant la composition que nous avons indiquée en parlant du procédé par l'*acide sulfureux*.

Ce résidu A, une fois pulvérisé, doit être mélangé avec 1 $\frac{1}{2}$ partie de chlorure ammonique pur, après quoi l'on introduit ce mélange dans une cornue de verre que l'on place, soit sur un petit réchaud, soit sur une lampe à alcool à double courant. On élève peu à peu la température jusqu'au rouge sombre. Par l'action de la chaleur, le chlore du chlorure ammonique se porte sur le potassium et forme du chlorure potassique, tandis que l'hydrogène de l'ammonium réduit l'acide *arsénique* à l'état d'*acide arsénieux*, lequel se sublime avec l'excès du chlorure ammonique; il se forme en outre de l'eau par l'altération mutuelle de l'acide nitrique et des éléments de l'ammonium, en sorte que le nitrogène devient libre. L'opération achevée, on brise la cornue pour mettre à part la partie sublimée, que l'on dissout dans un peu d'eau fortement acidulée au moyen du chloride hydrique, puis on y fait passer du sulfide hydrique. Tout l'arsenic qui pouvait se trouver renfermé dans la substance est ainsi prompte-

ment transformé en sulfide arsénieux. Le résidu de la cornue qui contient le chlorure potassique doit être traité comme le sublimé précédent. S'il s'y trouve de l'arsenic, ce que je n'ai pas encore eu l'occasion de constater, on peut l'isoler par le sulfide hydrique, en opérant ainsi que cela a est rapporté plus haut.

Les procédés que nous venons d'indiquer sont spécialement applicables à la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement, mais depuis longtemps aussi, je les applique avec succès à l'extraction et à la purification des métaux arséniés.

Dans mon ouvrage sur l'introduction à l'étude de la Chimie moléculaire, j'établis, page 772, qu'après avoir oxidé les minerais arséniés, on n'obtiendrait pas de métaux exempts d'arsenic, si l'on n'avait pour séparer ce dernier, deux procédés que voici: « Le premier consiste à traiter par l'acide sulfurique le résidu » insoluble de la calcination du minerai avec le nitre; la » dissolution de ce résidu étant opérée, on fait bouillir la » liqueur dans laquelle on dirige un courant d'acide sulfureux, qui réduit l'acide arsénique, et le fait passer à » l'état d'acide arsénieux; cette réduction opérée, on » dirige dans la liqueur un courant de sulfide hydrique, » qui précipite immédiatement l'arsenic à l'état de sulfide » que l'on sépare par filtration. Dans le second procédé, » ce même résidu de la calcination avec le nitre est mélangé avec du chlorure ammonique; soumis ensuite à » une calcination, il y a production de chlorure métallique, et l'hydrogène de l'ammoniaque réduit l'acide » arsénique en le faisant passer à l'état d'*acide arsénieux*. » En chauffant fortement ce mélange, la majeure partie » du produit sublimé contient de l'arsenic, en sorte qu'i

» s'opère une espèce de séparation. La partie fixe est trai-
» tée par l'eau aiguisée de chloride hydrique ; en faisant
» passer ensuite du sulfide hydrique, tout l'arsenic se pré-
» cipite, et les métaux que l'on obtient en sont exempts,
» ainsi que de l'antimoine qui pourrait les accompagner.
» Par ce procédé l'on obtient le cobalt et le nickel parfai-
» tement exempts d'arsenic. »

De ce qu'il vient d'être dit dans cette Note, il résulte que l'arsenic renfermé dans un minerai ou dans une substance organique, étant préalablement transformé en arséniate, peut toujours être isolé et séparé en faisant passer l'acide arsénique à l'état d'*acide arsénieux*, soit par l'acide sulfureux, soit par le chlorure ammonique; cet acide arsénieux est transformé ensuite en sulfide arsénieux au moyen du sulfide hydrique.

Note sur la chaleur de combustion du carbone et de l'oxide de carbone;

PAR M. EBELMEN, Ingénieur des Mines.

Dans la séance de l'Académie des Sciences du 11 mai dernier, M. Hess, en lui communiquant quelques résultats calorifiques obtenus dans certaines combinaisons chimiques, fait remarquer que les lois qu'il en déduit s'appliquent aux recherches de M. Dulong, en ce qui concerne la combustion du carbone, et que, dans cette combustion, la quantité de chaleur dégagée par le premier atome d'oxigène est à la quantité dégagée par le second :: 3 : 2. Si donc on admet, avec M. Hess, que la quan-

tité de chaleur dégagée dans une combinaison est constante, soit que la combinaison s'opère directement, soit qu'elle ait lieu indirectement et à différentes reprises, on devra en conclure que l'acide carbonique doit dégager de la chaleur en se transformant en oxide de carbone, puisque deux atomes d'oxigène employés à produire de l'oxide de carbone dégagent 6 de chaleur, tandis qu'ils ne dégageraient que 5 s'ils étaient employés à produire de l'acide carbonique.

Les conséquences présentées par M. Hess étant fort importantes pour l'explication des phénomènes qui se passent dans les hauts-fourneaux, j'ai voulu vérifier les calculs qui leur servent de base et j'ai reconnu qu'il y avait eu erreur dans la manière dont ils avaient été faits, et que les résultats à en déduire étaient directement opposés à ceux énoncés.

En prenant la moyenne des quatre expériences faites par Dulong sur la combustion du charbon, on trouve que 1 litre de vapeur de carbone donne par sa combustion complète 7858 unités de chaleur.

En comparant ce nombre avec celui obtenu par M. Despretz (7815 unités pour 1 en poids de charbon), on voit évidemment que M. Dulong a admis que l'acide carbonique renfermait $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de carbone et 1 volume d'oxigène condensés en un seul volume, puisque, dans cette supposition, 1 litre de vapeur de carbone peserait $1^{gr},018$.

Ainsi donc, 1 litre vapeur carbone produit, par sa combustion, 2 litres d'acide carbonique et dégage 7 858 unités de chaleur.

Or, 2 litres d'oxide de carbone, renfermant 1 litre vapeur carbone, consomment 1 litre oxigène et donnent en

brûlant 2 volumes acide carbonique et 6260 unités de chaleur.

La quantité de chaleur dégagée par la transformation de 1 litre vapeur de carbone en oxide de carbone, a donc été seulement de 1598 unités, ou les 0,2034 de la quantité totale de chaleur dégagée par la combustion complète du charbon. La quantité de chaleur dégagée par la combinaison du premier atome d'oxigène est à celle dégagée par la combinaison du deuxième :: 0,257 : 1, ou presque exactement :: 1 : 4.

Il est facile de conclure de ces nombres l'abaissement de température que doit éprouver l'acide carbonique supposé pur, en se transformant en oxide de carbone. En effet :

1 litre d'acide carbonique contient $\frac{1}{2}$ litre de vapeur de carbone dont la combustion complète a donné 3929 unités de chaleur;

1 litre d'acide carbonique dissout $\frac{1}{2}$ litre vapeur de carbone, et donne 2 litres d'oxide de carbone, dont la combustion donnera 6260 unités.

Il y a donc eu 10189 unités de chaleur dégagées. Or, comme il n'y a eu en tout que 1 litre de vapeur de carbone brûlé, sa combustion ne doit donner que 7858 unités de chaleur. La différence 2331 représente donc la quantité de chaleur absorbée et rendue latente par 1 litre d'acide carbonique, en se transformant en 2 litres d'oxide de carbone.

Les 2 litres d'oxide de carbone formé pèsent $2^{gr},514$. La chaleur spécifique de ce gaz étant, d'après de Laroche et Bérard, 0,2884, on trouve que 2 litres dégagent, en se refroidissant de 1°, une quantité de chaleur représentée par $2,514 \times 0,2884 = 2,727$. L'abaissement de tempé-

rature qui doit résulter de l'absorption de 2331 unités de chaleur rendue latente, sera donc $\frac{2331}{0,727} = 3206^o$.

Ces calculs supposent que la quantité de chaleur dégagée par la combinaison est la même, soit que cette combinaison s'opère directement, soit qu'elle ait lieu à différentes reprises. Cette loi, qui a été annoncée par M. Hess, paraît, du reste, conforme à toutes les analogies.

L'erreur dans laquelle est tombé M. Hess provient de ce qu'il a admis dans l'acide carbonique un volume de vapeur de carbone et un volume d'oxigène condensés en un seul, ce qui donne à la vapeur de carbone une densité deux fois plus faible que celle adoptée par M. Dulong.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1840.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈT.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	762,16	+16,8		761,74	+19,0		760,94	+21,4		761,87	+17,9		+22,2	+10,8	Nuageux............	N. E.
2	762,51	+18,4		762,13	+20,8		761,33	+22,6		761,79	+19,9		+24,0	+10,8	Très nuageux........	N. N. O.
3	761,90	+21,2		760,60	+25,2		759,85	+26,0		759,30	+22,2		+27,5	+13,0	Serein...............	N. E.
4	759,06	+23,9		758,26	+26,9		757,31	+28,2		757,23	+23,6		+30,0	+14,5	Serein...............	E.
5	756,42	+24,1		755,27	+28,2		754,10	+29,8		754,36	+24,9		+31,6	+16,5	Serein...............	E. N. E.
6	753,85	+25,4		753,57	+29,8		753,40	+30,9		753,38	+25,0		+33,0	+16,5	Vaporeux............	E.
7	754,14	+20,0		754,14	+24,7		753,54	+26,2		754,38	+21,0		+27,9	+18,0	Éclaircies...........	N. E.
8	755,25	+21,6		755,37	+23,5		755,04	+25,6		756,88	+21,6		+26,7	+17,8	Beau et vapeurs.......	E. N. E
9	759,53	+18,2		759,32	+22,6		758,98	+23,2		759,54	+20,6		+24,3	+15,0	Nuageux............	N.
10	759,00	+19,8		757,54	+22,7		756,15	+25,1		754,15	+20,5		+26,9	+13,7	Serein...............	N. E.
11	748,74	+23,5		747,60	+27,2		746,62	+26,5		747,16	+17,4		+28,0	+14,1	Couvert.	S. O.
12	748,89	+15,0		749,65	+18,0		749,79	+19,8		750,79	+14,6		+20,5	+12,8	Pluie par moments....	O. S. O.
13	750,86	+19,7		750,76	+20,8		750,25	+23,5		749,81	+16,5		+23,8	+13,1	Quelques éclaircies...	S. O.
14	746,14	+18,0		748,92	+19,2		750,59	+18,0		753,89	+15,0		+21,1	+16,4	Couvert.	O.
15	755,57	+18,8		755,42	+19,4		755,86	+16,8		756,79	+14,1		+ 19,9	+11,0	Nuageux............	S. O.
16	758,10	+16,7		757,03	+19,2		756,42	+20,5		755,33	+15,3		+20,5	+11,0	Couvert.	O.
17	748,93	+17,1		746,28	+17,0		744,80	+17,0		747,82	+12,5		+17,6	+11,5	Couvert.	S. S. O. viol.
18	748,56	+16,2		749,52	+17,8		750,25	+19,3		752,77	+16,0		+20,2	+11,2	Gouttes de pluie......	O. violent.
19	751,96	+18,7		751,66	+22,4		751,77	+21,5		754,78	+18,8		+23,4	+13,9	Couvert.	O.
20	758,47	+17,0		757,93	+21,0		757,25	+23,5		757,03	+19,6		+24,9	+16,0	Serein...............	N. O.
21	755,04	+22,1		753,83	+25,3		753,13	+26,6		752,46	+21,2		+27,5	+14,8	Serein...............	E. S. E.
22	752,50	+18,7		752,94	+17,2		753,49	+19,9		755,12	+15,3		+21,0	+16,1	Bruine ; couvert......	S. O.
23	757,40	+17,6		757,06	+20,1		756,56	+22,3		756,42	+19,5		+22,8	+12,2	Nuageux............	N. O.
24	756,31	+19,4		755,11	+23,8		754,21	+25,2		755,02	+20,2		+26,3	+13,0	Quelques nuages......	N. E.
25	756,92	+19,7		756,28	+23,2		756,24	+24,6		757,11	+22,0		+25,6	+16,0	Beau.	N. N. E.
26	759,70	+22,6		758,66	+22,6		758,17	+22,6		758,48	+19,7		+24,0	+15,0	Très nuageux.........	O. N. O.
27	758,43	+23,0		757,85	+25,2		756,86	+25,6		757,09	+21,2		+27,0	+15,3	Nuageux............	E.
28	756,42	+19,1		756,83	+25,0		756,73	+27,2		757,96	+21,6		+28,7	+15,3	Nuageux............	E.
29	759,29	+22,4		759,36	+26,5		758,68	+27,2		758,70	+23,2		+28,6	+16,4	Beau.	E. N. E.
30	758,05	+21,6		757,53	+25,9		756,51	+27,0		756,52	+21,4		+28,0	+16,7	Beau.	N. N. O.
31	756,23	+20,9		753,38	+24,9		754,43	+26,6		754,58	+22,3		+27,6	+15,4	Serein...............	E. N. E.
1	758,35	+20,9		757,79	+24,3		757,06	+25,9		757,29	+21,7		+27,4	+14,7	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	751,62	+18,1		751,48	+20,2		751,36	+20,6		752,63	+16,0		+22,0	+13,1	... Moy. du 11 au 20	Cour.. 3,212
3	756,93	+20,7		756,27	+23,6		755,91	+25,0		756,31	+20,7		+26,1	+15,1	... Moy. du 21 au 31	Terr.. 2,721
	755,67	+19,9		755,27	+22,7		754,81	+23,9		755,44	+19,5		+25,2	+14,3	.... Moyennes du mois.... + 19,8	

TABLE DES MATIÈRES

contenues dans ce volume.

FIN DE LA TABLE DU TOME LXXIV.

bleaux

x de Borcette

-Chapelle.

5° —— ○ 68° —— ○ 69° cent. —— Jamais sulfureuses

